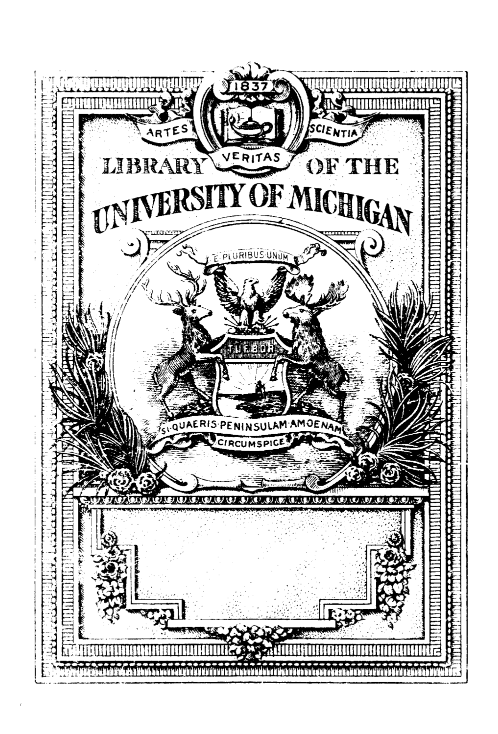
ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE
CHEMIE



52

1905




1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM,
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN,
O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG,
W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON,
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON,
TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, W. SPRING IN LÜTTICH,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

LII. BAND. 6. HEFT

MIT EINER FIGUR IM TEXT

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1905

Ausgegeben am 18. August 1905.



Inhalt.

An die Herren Mitarbeiter!

Manuskripte, Korrekturen und andere die Zeitschrift betreffende Sendungen bitte ich bis zum 1. März 1906 nur an die Adresse der Verlagsfirma

Wilhelm Engelmann, Leipzig, Mittelstrasse 2

zu schicken, da sonst wegen meiner Abwesenheit grosse Verzögerungen entstehen würden.

W. OSTWALD.



ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM,
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN,
O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG,
W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON,
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON,
TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, W. SPRING IN LÜTTICH,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**
PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

ZWEIUNDFÜNFZIGSTER BAND

MIT 92 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1905



Inhalt des zweiundfünfzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 9. Juni 1905.

Referate.

Bücherschau.

Heft 2.

Ausgegeben am 23. Juni 1905.



Seite

Referate.

Bücherschau.




Hosted by Google

Referate

Bücherschau.



Seite

Heft 5.

Ausgegeben am 8. August 1905.

Referate.

Heft 6.

Ausgegeben am 18. August 1905.

Referate.



Über feste Peptonhäutchen auf einer Wasserfläche und die Ursache ihrer Entstehung.

Von

W. V. Metcalf[1]).

(Mit 4 Figuren im Text.)

I. Geschichtlicher Überblick.

Während der letzten vierzig Jahre hat die Zähigkeit der Oberflächen die Aufmerksamkeit schon vieler Forscher gefesselt.

Die wichtigste der ältern Arbeiten über diesen Gegenstand ist wohl die von Plateau[2]). Dieser mass die Schwingungsdauer einer Magnetnadel auf der Oberfläche und im Innern verschiedener Flüssigkeiten. Er fand, dass die Zähigkeit bei manchen Flüssigkeiten auf der Oberfläche grösser war, als im Innern derselben, während von andern das Gegenteil galt.

Für Saponinlösung fand er die Oberflächenzähigkeit so gross, dass die Nadel, wenn sie in ost-westlicher Richtung auf die Oberfläche gesenkt wurde, ruhig liegen blieb, anstatt zu schwingen. Er untersuchte jedoch die Erscheinung nicht weiter, da er sie einfach als einen Fall von ungewöhnlich grosser Oberflächenzähigkeit ansah.

Bei der Betrachtung dieses Gegenstandes sollte man einen scharfen Unterschied zwischen reinen Flüssigkeiten, Lösungen und Flüssigkeiten mit verunreinigter Oberfläche machen.

Die Arbeiten von Meyer[3]), Dupré[4]), Lüdtge[5]), Luvini[6]), Quincke[7]), Marangoni[8]), Roite[9]), Oberbeck[10]), Rayleigh[11]), Miss

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von Wa. Ostwald.

[2]) Statique des liquides **2,** 261—296. Paris 1873.

[3]) Pogg. Ann. **113,** 55. 193. 383 (1861); Wied. Ann. **32,** 642 (1887).

[4]) Théorie Mécanique de la Chaleur. Paris 1869.

[5]) Pogg. Ann. **137,** 362 (1869); **139,** 620 (1870).

[6]) Phil. Mag. (4) **40,** 190 (1870).

[7]) Viele Abhandl. in Ann. der Physik.

[8]) Nuov. Cim. **3,** III, 50. 97. 192 (1878).

[9]) Nuov. Cim. **3,** III, 1 (1878).

[10]) Wied. Ann. **11,** 634 (1880).

[11]) Proc. Roy. Soc. **47,** 281. 364 (1890); Proc. Roy. Inst. **13,** 85 (1890—1892). Phil. Mag. (1) **31,** 362 (1897); (5) **48,** 321 (1899).

Pockels[1]), Röntgen[2]), Schütt[3]) u. a., haben viel Licht in Plateaus ursprüngliche Versuche gebracht. Gegenwärtig kann man wohl sagen, dass wir keinen rechten theoretischen, noch experimentellen Grund für die Behauptung haben, dass die Oberflächenzähigkeit von der innern Reibung verschieden sei. Spätere Arbeiten geben an, dass Plateaus falsche Schlüsse, was reine Flüssigkeiten anbetrifft, teilweise einer Verunreinigung der Oberflächen und sonst falschen Deutungen seiner Versuchsergebnisse zuzuschreiben sind.

Für Lösungen liegt der Fall ganz anders. Gibbs[4]) zeigte in seiner berühmten Abhandlung: „Über das Gleichgewicht heterogener Substanzen", dass in Lösungen die Oberflächenspannung für gewöhnlich einen Unterschied zwischen der Konzentration der Oberflächenschicht und der des Innern verursachen muss. Dieser muss, zum mindestens oft, auch einen Unterschied in der Zähigkeit bedingen. Der Versuch bestätigt diesen Schluss.

Plateaus Beobachtung von aussergewöhnlich grosser Oberflächenzähigkeit bei Saponinlösung wurde später von Marangoni[5]) genau untersucht. Durch eine Reihe wohlgelungener qualitativer und quantitativer Versuche stellte er fest, dass eine Saponinlösung sich mit einer Haut überzieht, die die gewöhnlichen Eigenschaften eines elastischen festen Körpers aufweist. Er arbeitete auch noch mit vielen andern Substanzen, unter andern mit Albumin.

Noch vor Plateau hatten Melsens[6]), Harting[7]) und Smee[8]) einzeln gezeigt, dass sich aus einer Albuminlösung ein fester Körper abscheiden lässt, wenn man sie mit Luft schüttelt oder einen Strom Luft (oder ein anderes neutrales Gas) hindurchschickt. Spätere Arbeiten geben an, dass diese Erscheinung von gleicher Natur ist, wie die Bildung fester Häutchen auf der Oberfläche solcher Lösungen. Die gleiche Beobachtung machten Naegeli[9]) im Jahre 1880 und Klauder[10]) im Jahre

---

[1]) Nature **43,** 437 (1891); **46,** 419 (1892); **48,** 152 (1893); **50,** 223 (1894). — Wied. Ann. **67,** 688 (1899). — Drud. Ann. **8,** 854 (1902).

[2]) Wied. Ann. **41,** 321 (1890); **46,** 152 (1892).

[3]) Drud. Ann. **13,** 714 (1904).

[4]) Trans. Conn. Acad. **3,** 108. 343.

[5]) Loc. cit.

[6]) Ann. Chim. Phys. **3,** 33. 170 (1851). — Journ. für prakt. Chemie **54,** 62. 383 (1851).

[7]) Neederl. Lanc. Sefet 1851.

[8]) Proc. Roy. Soc. **12,** 399 (1863); **13,** 350 (1864).

[9]) Königl. Bayr. Akad. der Wissensch. (math.-physik. Klasse) **13,** 156 (1880).

[10]) Archiv für Pathol. und Pharmak. **20,** 416 (1886).

1886. 1894 untersuchte Ramsden[1]) die Erscheinung viel genauer. Er erhielt den festen Körper aus Lösungen von Eieralbumin und einer grossen Zahl anderer Proteïde und kolloidaler Substanzen.

Um 1903 erschienen noch drei andere, voneinander völlig unabhängige Abhandlungen, die sich mit den festen Häutchen befassten.

Erstens veröffentlichte Ramsden[2]) eine zweite Arbeit über diesen Gegenstand, die unter anderm folgende Beobachtungen enthielt:

Beim Schütteln von Lösungen von Proteïden und vielen andern Substanzen scheidet sich ein fester Körper aus.

Dieselben Lösungen bilden mehr oder weniger schnell feste oder sehr zähe Häute auf ihrer freien Oberfläche.

Diese Erscheinung ist unabhängig von der Verdampfung und der Art des vorhandenen neutralen Gases.

Solche Häute bilden sich auch an der Trennungsfläche gewisser Flüssigkeiten, die an und für sich keine hohe innere Reibung besitzen.

Das Vorhandensein einer freien Oberfläche ist für die mechanische Abscheidung des festen Körpers notwendig.

Die verschiedenen Abscheidungen unterscheiden sich sehr durch die Geschwindigkeit, mit der sie sich nach dem Aufhören des Schüttelns wieder auflösen. Manche bleiben auch ungelöst zurück.

Die festen Körper, die sich ausscheiden, können die Struktur dünner Häutchen haben oder auch faseriger Membranen oder körniger Teilchen.

Zweitens veröffentlichte um dieselbe Zeit Schütt[3]) eine Abhandlung, in der er einen Abriss seiner Messungsarbeit an den festen Häutchen gab, die er bei seiner Arbeit über Oberflächenzähigkeit entdeckt hatte. Er beschäftigte sich mit den Häuten, die sich auf der Oberfläche gewisser flüssiger Metalle bilden; ferner aber auch mit solchen, die auf Lösungen gewisser organischer Stoffe entstehen, unter denen sich auch Albumin und Saponin befanden. Er mass ihre Festigkeit mittels einer Drehwage, wobei er fand, dass sie mit dem Alter der Oberfläche wuchs, unabhängig von der Temperatur war und bei einer gewissen geringen Konzentration der Lösung plötzlich auf etwa Null sank. Was den Einfluss der Temperatur anbetrifft, so weicht seine Beobachtung von Marangoni[4]) ab, der gefunden hatte, dass die Festigkeit beim Wachsen der Temperatur sich merklich vergrösserte.

---

[1]) Archiv für Anatomie und Physiol.; Physiol. Abtg. 517 (1894).
[2]) Proc. Roy. Soc. **72,** 156 (1903); Diese Zeitschr. **47,** 336 (1904).
[3]) Drud. Ann. **13,** 712 (1904).
[4]) Loc. cit.

Drittens veröffentlichte im selben Jahr Devaux[1]) die erste einer Anzahl Abhandlungen, in denen er eine Reihe von Versuchen über feste Häutchen beschreibt. Er erhielt seine Häutchen dadurch, dass er auf reine Wasserflächen Lösungen von Albumin, Pepton, Kaseïn und verschiedener anderer komplexer organischer Substanzen tropfen liess.

Marangoni[2]) hatte etwa fünfundzwanzig Jahre früher schon eine feste Saponinhaut nach dieser Methode erhalten, aber die Erscheinung nicht weiter verfolgt.

Devaux fand durch Vermindern der Filmdicke, dass bei einer bestimmten Dicke ein plötzlicher Übergang vom festen in den nichtfesten Zustand statthat. Durch Ausrecken des Häutchens und nachträgliches Zusammendrängen konnte er es wiederholt aus der einen Formart in die andere übergehen lassen und umgekehrt.

Er fand eine bestimmte Grenze für die freiwillige Ausbreitung eines Häutchens einer beliebigen Substanz auf Wasser. Wenn es diese Grenze erreicht hat, so hält das Häutchen an und bildet einen völligen Kreis. Die Dicke des Häutchens unter diesen Umständen ist charakteristisch für die gegebene Substanz.

Aus diesen Versuchsergebnissen berechnete er für die verschiedenen Substanzen die minimale Dicke, bei der sie noch eine feste Haut zu bilden vermögen. Er fand, dass sie zwischen dem Einfachen und dem Drei- bis Vierfachen des berechneten Molekulardurchmessers schwankte.

Er stellte sich feste Häutchen auch durch einfache Berührung von Albuminlösungen mit Wasser her und diskutiert die Ursache dieser Erscheinung sowie ihre Wichtigkeit für die Bildung der Zellwand.

Die in der vorliegenden Abhandlung beschriebene Untersuchung wurde auf Anregung von Prof. Ostwald mit der freundlichen Zustimmung Herrn Prof. Devaux' unternommen. Die ursprüngliche Absicht bestand darin, die Festigkeit und die Elastizität der nach seiner Methode hergestellten Häutchen zu messen, wobei Messungen erreichen zu können gehofft wurde, die sich mit denen von Schütt vergleichen liessen, um auf diesem Wege die Frage zu entscheiden, ob Häutchen aus gleichem Material, aber nach zwei verschiedenen Methoden hergestellt, sich dem gleichen Zustande des physikalischen Gleichgewichts von entgegengesetzten Seiten näherten. Agnes Pockels[3]) scheint in einem ziemlich

---

[1]) Procès-verbeaux des Séances Soc. Phys. Bordeaux; Novbr. 1903; Dezbr. 1903; Januar 1904; April 1904. — Journ. Phys. Juni 1904.

[2]) Loc. cit.

[3]) Drud. Ann. 8, 867 (1902).

analogen Falle ein solches Gleichgewicht erreicht zu haben, das sich von beiden Seiten aus herstellen liess.

Beim Beginn der messenden Arbeit an den Häutchen wurden zuerst sehr unregelmässige Resultate erhalten. Ein ansehnlicher Teil der vorliegenden Arbeit wird von Untersuchungen der Ursachen dieser Unregelmässigkeiten eingenommen. Eine Zusammenfassung dieser Ursachen wird später gegeben werden (Seite 36—38).

II. Experimenteller Teil.

1. Die verwandten Lösungen.

Die bei den folgenden Versuchen verwendeten Peptonlösungen wurden aus Mercks „weissem Fleischpepton" hergestellt. Eine gewogene Menge Pepton wurde in einer gewogenen Menge destillierten Wassers aufgelöst, wobei als Antiseptikum einige Tropfen Merkurichlorid zugefügt wurden. Es blieb immer ein unlöslicher Rückstand nach. Einen oder zwei Tage lang wurde die Lösung stehen gelassen, bis sie sich abgeklärt hatte. Dann wurde vom Rückstande abgegossen, dieser im Luftstrome getrocknet und gewogen. Dieses Gewicht wurde beim Berechnen der Stärke der Lösungen von dem ursprünglichen Peptongewicht abgezogen. Die schwächern Lösungen wurden aus den stärkern durch Verdünnen mit Hilfe von Pipetten hergestellt.

Die so bereiteten Lösungen konnten bei Winterwetter etwa einen Monat lang aufbewahrt werden, ohne dass sie verdarben oder schimmelten. Irgend eine chemische Umsetzung jedoch, die ein Milchigwerden verursachte, begann manchmal schon nach vierzehn Tagen.

2. Versuche, die zum Beweise dafür dienen, dass ein nach Devaux' Methode hergestelltes Peptonhäutchen sich über feuchtes, nicht aber über trocknes Glas ausbreitet.

Zwei Trichterrohre mit abgeschliffenen Glaskanten wurden angeordnet, wie es Fig. 1 zeigt, so dass man Wasser durch den innern Trichter aufsteigen, überfliessen und durch den äussern ablaufen lassen konnte, und der Wasserspiegel im innern Trichter sich nach Belieben erhöhen und erniedrigen liess. Der innere Trichter hatte 14 cm Durchmesser.

Vor jedem Versuche wurde das innere Rohr mit einer heissen Lösung von Kaliumbichromat in konzentrierter Schwefelsäure gereinigt und dann ausgespült, indem so lange Wasser durchlaufen gelassen wurde[1]),

[1]) Röntgens Methode: Wied. Ann. **46, 152** (1892).

bis beim Erhöhen oder Erniedrigen des Wasserstandes im Trichter der Meniskus vollständig blieb, und die Wände gleichmässig nass zurückgelassen wurden.

Es wurden nun folgende Versuche mit diesem Apparate angestellt.

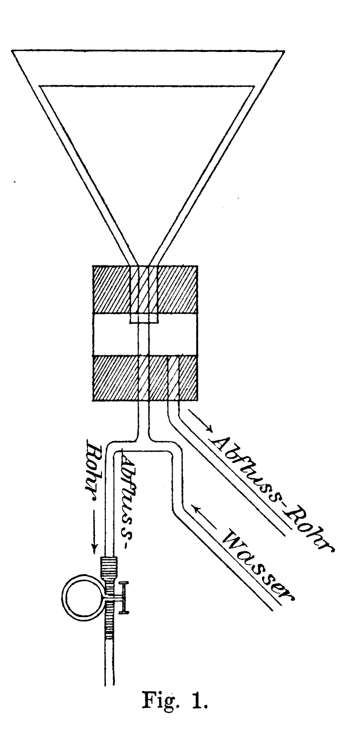


Fig. 1.

a. Der Schliffrand des Trichters wurde mit einem reinen Tuche trocken gewischt[1]). Dann wurde das Wasser im Trichterrohr bis oben steigen und ein Tropfen einer 3%igen Peptonlösung auf die Oberfläche fallen gelassen. Er breitete sich augenblicklich bis zu den Wänden aus und ergab eine feste elastische Haut[2]). Nach Bildung der Haut wurde der Wasserspiegel im Trichter ganz langsam erniedrigt, und die Festigkeit des Häutchens bei verschiedenen Wasserständen untersucht. Beim Erniedrigen des Wasserspiegels sank die Festigkeit des Häutchens allmählich bis auf Null herab. Beim Steigen des Wassers wuchs sie wieder, und die ursprüngliche Festigkeit und Elastizität kehrte wieder. Der Rand des Films war ersichtlich beim Sinken des Wassers am Glase haften geblieben, wobei er ebenso über die Wände des Trichters ausgebreitet worden war, wie über die Wasserfläche. Dadurch

---

[1]) Agnes Pockels hatte angegeben, dass ganz reines Glas nicht durch Abwischen mit einem reinen Tuche verunreinigt würde. Meine Versuche bestätigen diese Beobachtung.

[2]) Die Elastizität eines solchen Häutchens wird am besten qualitativ dadurch gezeigt, dass man ein kleines reines Korkstückchen darauf fallen lässt, und es dann vorsichtig mit einem Glasstabe, der zu einem langen elastischen dünnen Faden ausgezogen ist, etwas beiseite drängt. Freigelassen springt der Kork augenblicklich in seine frühere Stellung zurück, vorausgesetzt, dass er nicht mehr als 2 oder 3 mm aus seiner Lage entfernt worden war. Wenn der Kork jedoch um mehr als diese Strecke fortbewegt worden ist, so ist das Häutchen zerrissen, und der Kork springt zwar beim Loslassen nach seiner ursprünglichen Lage hin, erreicht sie aber nicht. Die Korkteilchen müssen erst durch wiederholtes Einweichen in reinem Äther und darauffolgendes Trockenen im warmen Luftstrom gereinigt werden, bis sie, auf eine Wasseroberfläche gebracht, keine Oberflächenströmungen mehr ergeben, wie sie Agnes Pockels beschrieben hat (Drud. Ann. **8**, 854. 1902).

wuchs sein Flächeninhalt, und seine Dicke und Elastizität nahm ab. Beim Steigen des Wassers fand der umgekehrte Prozess statt.

b. Nach gründlicher Reinigung des Trichters wurde das Wasser bis fast zur Spitze des Trichterkonus abgelassen und ein Tropfen Peptonlösung auf die Oberfläche fallen gelassen. Die so erhaltene Haut zeigte nur geringe Elastizität.

Gleich nach Bildung des Häutchens begann die Feuchtigkeit an den Trichterwänden von oben herunterzukommen, was ziemlich schnell, aber unregelmässig vor sich ging, indem der obere Teil der Wandung und einige unregelmässige Flecke trocken blieben. Wenn das Wasser nach Bildung des Häutchens steigen gelassen wurde, so liessen sich zwei Erscheinungen gut beobachten:

Erstens wuchs die Festigkeit des Häutchens deutlich gleichsinnig mit dem Steigen des Wassers. Dieses hatte sich, wie auch noch später gezeigt werden wird, unmittelbar nach seiner Entstehung über die feuchte Wandung des Trichters hinauf verbreitet. Beim Steigen des Wassers nahm also der Gesamtflächeninhalt des Häutchens ab, wodurch seine Dicke und Elastizität zunahmen.

Zweitens zeigte beim Steigen des Wassers der Meniskus eine Störung, wenn die Wasserfläche mit einer trocknen Stelle der Wandung in Berührung kam, indem er eine abwärts gerichtete krumme Fläche aufwies, statt der für Wasser in Berührung mit reinem Glas normalen, aufwärts gerichteten. Auf diese Weise liessen sich die Stellen, wo die Peptonhaut das Wasser berührt hatte, sehr empfindlich nachweisen.

c. Wie beim letzten Versuche wurde das Glas wieder gereinigt und das Wasser niedrig eingestellt; nur wurde keine Peptonlösung zugegeben. Dann wurde der äussere Trichter mit einer Glasplatte bedeckt und der Apparat so zwei Stunden lang sich selbst überlassen. Die Trichterwand trocknete von oben nach unten ganz regelmässig auf. Wenn man sich Mühe gab und gerade die richtige Beleuchtung hatte, konnte man die Grenzlinie zwischen Trocken und Nass gut sehen und auch beobachten, wie sie allmählich nach unten wanderte. Der Rand

Eine andere gute Methode besteht darin, auf die Oberfläche eine reine Korkscheibe zu bringen, auf der eine magnetisierte Nähnadel befestigt ist. Dadurch dass man einen Magneten in die Nähe der Nadel bringt und ihn dann wieder entfernt, lässt sich die Elastizität des Häutchens deutlich zeigen.

Bei starken Häuten lässt sich die Elastizität in schlagender Weise mit Hilfe einer Magnetnadel vorführen, die in ostwestlicher Richtung auf die Oberfläche gebracht worden ist. Ein ihr nahe gebrachter starker Magnet entfernt sie einige Millimeter aus ihrer Lage. Wenn man aber den Magneten wieder entfernt, so schnellt die Nadel geschwind und kräftig in ihre alte Lage zurück.



der Feuchtigkeitsschicht zeigte meistens schöne Interferenzfarben. Nachdem die Wandung völlig getrocknet war, wurde das Wasser wieder im Trichter steigen gelassen, und der Meniskus stieg in normaler und regelmässiger Weise bis zum Rand hinauf. Dies beweist, dass trocknes Glas, wenn es nur rein ist, denselben Meniskus zeigt, der für feuchtes Glas normal ist.

Dann wurde das Wasser wieder abgelassen und der Apparat eine halbe Stunde lang stehen gelassen, bis etwa die ersten 2 oder 3 cm der obern Wände trocken waren. Nun wurde ein Tropfen Peptonlösung auf das Wasser fallen gelassen und sogleich die Fläche nach oben hin bewegt. Beim Steigen des Wassers blieb der Meniskus normal und regelmässig, bis er die Grenzlinie zwischen Nass und Trocken erreichte. Da kehrte er sich schnell um, blieb etwa 1 mm lang umgekehrt, kehrte sich dann zum zweiten Male um und blieb normal und regelmässig, bis er den obern Rand erreichte.

d. Der Versuch wurde in gleicher Weise noch einmal wiederholt, nur dass nach Zufügung des Peptontropfens der Apparat einige Zeitlang stehen gelassen wurde, bevor man das Wasser steigen liess. Während dieser Zeit sank die Grenzlinie zwischen Nass und Trocken von etwa 3 cm von oben auf der Trichterwand bis auf etwa 4 cm von oben. Dann wurde das Wasser wieder steigen gelassen. Der Meniskus blieb normal und regelmässig, bis er sich etwa 4 cm von oben befand, dann kehrte er sich schnell um, blieb etwa 1 cm lang umgekehrt und ging dann schnell wieder in die normale Form über, worauf er normal und regelmässig bis oben blieb.

e. Der Versuch wurde wiederholt; es wurde jedoch, nachdem der Wasserspiegel erniedrigt worden war, der obere Teil des Trichters mit einem reinen Tuch etwa 3 cm tief von oben trocken gewischt. Dann wurde das Pepton zugefügt und, nach einigem Stehen, das Wasser nach oben getrieben. Es ergab sich das gleiche, wie vorher. Das Häutchen hatte sich bis zur Grenze der trockengewischten Fläche hin ausgebreitet, hatte aber scharf an dieser Grenzlinie Halt gemacht. Der Meniskus blieb normal und regelmässig, als das Wasser über die abgewischte Fläche stieg. Die mit der Peptonhaut in Berührung gekommene Glasfläche konnte scharf unterschieden werden.

f. Das Glas wurde wiederum gereinigt, das Wasser tief eingestellt und der Apparat stehen gelassen, bis die Trichterwandung bis zum Wasserrand hinunter aufgetrocknet war. Dann wurde ein Peptontropfen hineingebracht und der Wasserspiegel gehoben. Der Meniskus war etwa 1 mm lang gestört, nämlich soweit die durch die Ausbreitung des Pep-

tons entstandene Welle aufgespült war. Dann wurde er wieder normal und regelmässig und blieb es bis oben.

Die obigen Versuche lassen sich beliebig wiederholen, und zwar mit gleichförmigen Ergebnissen, wenn man nur mit pedantischer Sorgfalt Glas und Wasser frei von jeder Verunreinigung hält. Wenn diese Vorsicht nicht beachtet wird, sind die Ergebnisse hoffnungslos unregelmässig.

Diesen ähnlichen Versuche wurden später durchgeführt, wobei an Stelle der Trichter eine gewöhnliche Kristallisierschale verwandt wurde. Die Wasserfläche wurde dabei gehoben, indem man das Wasser durch ein Rohr einfliessen liess, dessen Ende den Boden der Schale fast berührte.

Es wurden wiederholte Versuche mit städtischem Wasser aus der Wasserleitung und mit destilliertem Wasser vom Boden eines Vorratsgefässes angestellt, in dem dieses schon einige Tage ruhig gestanden hatte. Es konnte kein Unterschied in den Versuchsergebnissen entdeckt werden, und so wurde von da ab Wasserleitungswasser verwandt.

Die oben beschriebenen Versuche zeigen deutlich, dass eine nach Devaux' Methode hergestellte Peptonhaut sich augenblicklich über eine freie Wasserfläche und feuchtes Glas ausbreitet, über trocknes Glas dagegen sich nicht auszubreiten vermag.

Diese Tatsachen sind von fundamentaler Wichtigkeit für jede Messungsarbeit über die Festigkeit solcher Häutchen. Lange Zeit hindurch konnte ich bei meiner Arbeit keine konstanten Ergebnisse erhalten. Viele der schlimmsten Unregelmässigkeiten wurden später auf die unregelmässige Ausbreitung der Häutchen über die Gefässwände zurückgeführt. Diese bedingte eine grosse Änderung des Flächeninhalts und folglich auch der Dicke der Films, die im selben Gefäss mit der gleichen Peptonmenge hergestellt waren. Die obigen Versuche ergeben eine Methode zur genauen Begrenzung der Ausbreitung von Films zur scharfen Bestimmung ihrer Grenzen und so zur Berechnung ihres Flächeninhalts.

3. Versuche, die erweisen, dass unter sonst gleichen Umständen, bei tiefen Temperaturen hergestellte Peptonhäutchen fester sind, als solche, die bei höhern Temperaturen hergestellt wurden.

Für diese Versuche wurden zwei nahezu gleiche Abdampfschalen A und B verwendet. Diese Schalen hatten aufgeschliffene Glasdeckel. Nach gründlicher Reinigung wurde A mit Eis umgeben, während B

bei Zimmertemperatur (etwa 18°) auf dem Arbeitstische stehen blieb. Es wurden in beide gleiche Wassermengen gegeben, und dann wurden sie bis zur Einstellung einer konstanten Temperatur sich selbst überlassen. Nun wurde jeder ein Tropfen Peptonlösung zugefügt. Als nun die Oberflächen mit einem Korkstückchen untersucht wurden, zeigte sich das kalte Häutchen sehr elastisch, während dies von dem bei Zimmertemperatur sehr viel weniger galt. Dieser Versuch wurde noch öfter durchgeführt, wobei jedesmal die Schalen vertauscht wurden, und sowohl destilliertes, wie Leitungswasser verwandt wurde. Die Ergebnisse waren einheitlich. Das kalte Häutchen zeigte immer eine deutlich grössere Elastizität, als das auf höherer Temperatur befindliche.

Wenn dann, nachdem die zwei Häutchen von ausgesprochen verschiedener Elastizität entstanden sind, das Eis entfernt wird, und man sie beide nebeneinander bis zur Einstellung der gleichen Temperatur stehen lässt, so lässt sich bei Anwendung der gewöhnlichen qualitativen Prüfung kein Unterschied in der Elastizität der beiden mehr entdecken.

Diese Versuche verdeutlichen es, dass die Elastizität der Häutchen sich schnell mit der Temperatur verändert. Marangoni[1]) fand dieselbe Tatsache bei den festen Häutchen, die sich auf der Oberfläche von Lösungen von Saponin, Albumin und andern Substanzen bilden. Er fand durch sorgfältige Messungen, dass ein Temperaturansteigen von 0° auf 10° eine Abnahme der Elastizität um etwa 50% bedinge. Es wird gehofft, später eine quantitative Messung des Einflusses durchzuführen, den die Temperatur auf die Elastizität Devauxscher Häutchen aus verschiedenem Material ausübt.

4. Versuche über Änderung der Elastizität von Peptonfilms mit der Zeit.

Diese Versuche ergaben, dass im allgemeinen gleichsinnig mit der Zeit ein Wachstum der Elastizität von nach Devaux hergestellten Peptonhäutchen statthat. Dies Ergebnis kam unerwartet, und es hat grosse Wichtigkeit für das Aufsuchen der Ursache der Häutchenbildung. Es wurde deshalb mit grosser Sorgfalt und nach verschiedenen Methoden geprüft. Die Tatsache selbst steht ausser Zweifel.

a. Qualitative Methode mit Korkstückchen.

Es wurde eine Abdampfschale mit aufgeschliffenem Glasdeckel, etwa 14 cm im Durchmesser, verwendet. Nach einer gründlichen Reinigung wurde ihr Rand und die drei obersten Zentimeter ihrer Wan-

---

[1]) Loc. cit.

dung mit einem reinen Tuche abgewischt. Dann wurde sie bis 1 cm hoch von oben voll Wasser gefüllt, wobei das Wasser durch ein fast bis auf den Boden reichendes Rohr einfloss. Nachdem sie etwa eine halbe Stunde lang stehen gelassen war, bis die Wasserfläche sich vollständig beruhigt hatte, wurde auf die Oberfläche ein Tropfen einer 0·3 %igen Peptonlösung fallen gelassen. Parallel zu diesem Versuche wurde ein Vergleichsversuch ausgeführt, der mit dem andern identisch war, nur dass kein Pepton zugefügt wurde.

Nach dem Auftropfen des Peptons wurde die Oberfläche mit Hilfe eines Korkstückchens geprüft. Sie zeigte eine geringe Oberflächenfestigkeit, aber keine Elastizität. Die Wasseroberfläche im Vergleichsversuch war sehr beweglich. Nun wurden die Schalen bedeckt und 1½ Stunden stehen gelassen. Die Oberflächenfestigkeit in der Schale mit der Peptonhaut war offenbar gewachsen. 24 Stunden später war eine deutliche Elastizität zu bemerken. Noch 20 Stunden später hatte die Elastizität deutlich zugenommen. Während dieser ganzen Zeit war die Oberfläche des Wassers im Parallelversuch so beweglich wie zu Anfang geblieben. Der Versuch wurde noch wiederholt in wesentlich derselben Weise durchgeführt, und es zeigte sich immer eine Zunahme der Elastizität mit der Zeit. Diese Zunahme schien oft mehr oder weniger unregelmässig stattzuhaben, aber sie war immer deutlich. Das Häutchen ging bei seiner Entwicklung durch alle Stufen von der nur sehr geringen Festigkeit zu Anfang aus durch die verschiedenen Grade von Festigkeit und Elastizität bis zu seiner endgültigen deutlich elastischen Beschaffenheit.

Destilliertes und Leitungswasser ergaben dasselbe.

Bei Verwendung einer 0·15 %igen Lösung an Stelle der 0·3 %igen liess sich eine Oberflächenfestigkeit oder Elastizität weder unmittelbar nach dem Auftropfen, noch nach 24- oder 48 stündigem Stehen nachweisen. Bei Verwendung von zwei Tropfen dieser Lösung bildete sich jedoch, wenigstens in einigen Fällen, ein elastisches Häutchen aus.

Wenn eine 0·6 %ige Lösung zur Verwendung gelangte, so war das Häutchen unmittelbar nach seiner Entstehung zwar deutlich zähe, aber nicht sicher elastisch. Nach 6 Stunden zeigte es deutliche Elastizität. Nach 24 Stunden hatte die Elastizität sichtlich zugenommen. Eine 1·2 %ige und eine 2·5 %ige Lösung ergaben ähnliche Resultate, nur dass die ursprünglichen Häutchen schon elastisch waren. Diese Elastizität wuchs mit der Zeit.

Bei diesen Experimenten waren die Versuchsbedingungen so innegehalten worden, dass das Häutchen sich höchstens einige Millimeter

hoch an den Wandungen ausbreiten konnte. Nach Beendigung jedes Versuchs wurde das Wasser steigen gelassen, und aus dem Verhalten des Meniskus die Grenze des Häutchens bestimmt, wie es auf Seite 7 und 8 beschrieben wurde.

Diese Versuche tragen nur qualitativen Charakter, doch stellen sie sichtlich ausser Frage, dass eine auf einer reinen Wasserfläche gebildete Peptonschicht allmählich durch verschiedene Grade von Zähigkeit und Elastizität hindurch an Festigkeit zunimmt.

b. Halb quantitative Methode mit Hilfe einer Magnetnadel, die in der Oberfläche schwingt.

Diese Methode ähnelt der, die vor etwa dreissig Jahren Plateau[1]) benutzte. Zur Verwendung gelangten Kristallisierschalen, die im Mittelpunkt eine aufwärts gerichtete dünne Glasspitze trugen. Es fand sich an ihnen ausser Glas kein anderes Material, und sie konnten deshalb äusserst reinlich erhalten werden, welche Bedingung für den Erfolg ja wesentlich ist. Die zur Benutzung gelangende Magnetnadel war dick silberplattiert, einmal, um sie am Rosten zu hindern, dann aber, um eine gründliche Reinigung möglich zu machen. Vor jedem Versuch wurde sie mit Kalilauge gereinigt und lange Zeit in fliessendem Wasser abgespült. Wenn sie, so gereinigt, in Wasser eingetaucht wurde, zeigte sie keine Oberflächenströmungen mehr.

Um das Hinaufklettern des Häutchens an den Wänden zu verhindern, wurden diese bei der Herstellung des Films bis zum Wasserspiegel trocken gelassen. Es wurde eine gemessene Menge Wasser benutzt, so dass die Nadel genau auf der Oberfläche ruhte.

Bei den Versuchen wurde die Nadel erst durch einen festliegenden, ausserhalb der Schale angebrachten Magneten in eine ost-westliche Lage gebracht. Dann wurde der Apparat bedeckt und stehen gelassen, bis die Wasserströmungen sich beruhigt hatten. Hierauf wurde der Magnet plötzlich entfernt und mit Hilfe einer Stechuhr die Zeit gemessen, die die Nadel zum Durchschwingen eines bestimmten Winkels brauchte.

Bei einigen Versuchen wurde dann die Nadel zurückgeholt und nach eingetretener Ruhe am Mittelpunkt der Nadel ein Tropfen Peptonlösung auf das Wasser gebracht. Die Schwingungszeit wurde dann nach verschiedenen Zwischenräumen gemessen.

Bei andern Versuchen wurde nach der Messung der Zeit für die reine Wasserfläche die Nadel entfernt und das Häutchen auf der Fläche hergestellt. Dann wurde die Nadel wieder in ost-westlicher Richtung

[1]) Loc. cit.

auf die Fläche herabgelassen und ihre Schwingungsdauer in der oben beschriebenen Weise gemessen.

Vergleichsversuche unter gleichen Versuchsbedingungen bewiesen, dass die Schwingungsdauer einer auf reinem Wasser ruhenden Nadel während eines Zeitraums von fünf oder sechs Tagen nicht zunimmt.

Wiederholte Versuche mit einem Tropfen einer 0·15 %igen Lösung auf einer Wasserfläche von 153 qcm liessen kein deutliches Zunehmen der Schwingungsdauer, weder sogleich, noch nach zwei Tagen, erkennen. Eine kleine, oft erhaltene Zunahme war vermutlich nicht grösser, als die Versuchsfehler.

Versuche mit einer 0·3 %igen Lösung ergaben einen unverkennbaren, wenn auch kleinen Zuwachs, der Oberflächenzähigkeit, und dass diese mit der Zeit wuchs.

Versuche mit einer 0·6 %igen Lösung ergaben eine noch deutlichere Zunahme mit der Zeit.

Ein mit einem Tropfen dieser Lösung hergestelltes Häutchen ergab bei der unmittelbar darauf folgenden Untersuchung 6·7 Sekunden für einen Winkel von 75 Grad. Die Nadel wurde zurückgeholt, das Häutchen nicht erneuert, und nach 2 Stunden und 40 Minuten ergab ein Versuch 11·8 Sekunden. Für Wasser betrug der Mittelwert 4·0 Sekunden.

Bei einem andern Versuch wurde mit derselben Lösung ein Häutchen hergestellt und erschütterungsfrei 2 Stunden 40 Minuten lang stehen gelassen. In diesem Falle war die Zähigkeit so gross, dass die Nadel den 75. Grad überhaupt nicht erreichte, sondern nach 20 Sekunden etwa beim 70. stehen blieb. Der Mittelwert für Wasser war 4·0.

Es wurde wiederum ein Film gebildet und 25 Stunden lang stehen gelassen. Bei der Messung hielt die Nadel nach etwa 30 Sekunden praktisch an, noch bevor sie den 75. Grad erreicht hatte.

Versuche mit stärkern Lösungen ergaben ein noch ausgeprägteres Wachsen der Festigkeit. Es soll jedoch nur einer aus der grossen Zahl Erwähnung finden.

In einem Falle mit einem Tropfen einer 2·5 %igen Lösung ergab eine sofortige Messung 14·0 Sekunden für 75 Grad. Nach dem Zurückholen der Nadel und $2^1/_2$ stündigem Stehenlassen betrug die Zeit für 30 Grad 80·4 Sekunden. Die Nadel wurde nochmals zurückgeholt, und 27 Stunden später betrug die Zeit für eine Schwingung von 10 Grad 30 Minuten.

Diese Versuche sind zwar nur halb quantitativ, doch beweisen sie fraglos, dass die Festigkeit der Häutchen mit der Zeit zunimmt.

c. Versuche mit der Drehwage und Platinscheibchen.

Es wurde eine Drehwage konstruiert, die im Prinzip der von Schütt[1]) benutzten gleicht. Das Instrument war so angeordnet, dass der untere, vom Drahte getragene Teil durch eine feine Justierschraube sehr allmählich gehoben und gesenkt werden konnte, ohne ihn zu stören, oder ihn zum Schwingen oder Drehen zu bringen. Ferner befand sich an ihr eine feine Adjustierung, mit deren Hilfe man den obern Drehkopf, ohne das Instrument festzuklemmen, sehr allmählich verdrehen konnte. Der obere Winkel konnte mit einer Genauigkeit von einem Zehntelgrad abgelesen werden. Der untere Teilkreis bestand aus Magnalium und war in Dritteile von Graden geteilt. Er wurde mit einem Mikroskop abgelesen, wobei der grösstmögliche Fehler zwei Minuten war. Der Teilkreis war mit drei Einstellschrauben versehen, so dass man ihn genau horizontal stellen konnte. Genau unter seinem Mittelpunkt trug der Teilkreis eine Büchse, in die ein kleiner Konus passte, der ein Magnaliumgestell trug. Dies Gestell trug zwei horizontale Platintellerchen von 1 cm Durchmesser, die, von ihren Mittelpunkten aus gerechnet, 10 cm Abstand besassen. Diese zwei Scheibchen waren so angeordnet, dass sie, wenn der Teilkreis horizontal lag, beide auch horizontal und in die gleiche horizontale Ebene zu liegen kamen. So konnten sie herabgelassen werden, bis sie die Wasserfläche berührten, und liessen sich dann in dieser Fläche um den Aufhängedraht als Mittelpunkt drehen.

Der für die folgenden Versuche benutzte Draht bestand aus Messing, hatte $^1/_{10}$ mm Durchmesser und war von Hartmann und Braun hergestellt worden. Seine Länge war etwa 40 cm. Vor Luftströmungen wurde er durch ein Glasrohr bewahrt.

Der Drehkopf bewegte sich an einer senkrechten Stahlstange auf und ab, die fest in dem starken Mauerwerk einer Grundmauer des Gebäudes angebracht war.

Hierunter wurden konzentrisch zwei flache Trichterschalen (nach demselben Prinzip, wie es Seite 5 beschrieben ist) angebracht. Festgehalten wurden sie von einem schweren Eisengestell mit Stellschrauben, so dass man den obern Rand der Trichterschale horizontal stellen konnte. Das Oberteil des äussern Trichters wurde von einem dicht schliessenden Glasdeckel verschlossen. Dieser Deckel war in zwei dicht aneinander passende Teile zerlegt. In der Mitte befand sich ein Loch, durch das der Aufhängedraht hindurchging. Das eiserne Untergestell ruhte auf einem Sims, das im Mauerwerk gut befestigt war. Der ganze so angeordnete Apparat war ziemlich frei von Vibrationen, aber doch nicht völlig.

[1]) Loc. cit. S. 737.

Mit diesem Apparat wurden folgende Versuche angestellt:

In der innern Schale wurde eine reine Wasseroberfläche hergestellt und gewartet, bis das Wasser sich beruhigt hatte. Dann wurden auf diese Oberfläche zwei Tropfen einer 3·5 %igen Peptonlösung fallen gelassen. Hierauf wurde der Teilkreis mit den Platinplättchen in die äussere Schale herabgelassen, bis die Scheibchen knapp über der Wasserfläche standen. Dann wurde der Deckel aufgesetzt und das Instrument 16 Stunden lang stehen gelassen, worauf endlich die Plättchen sorgsam in die Oberfläche herabgesenkt wurden. Hierauf wurde der obere Drehkopf um einen Winkel von 75 Grad 6 Minuten gedreht. Die folgende Tabelle zeigt die hierdurch bedingte Bewegung der Plättchen. Die erste Spalte gibt die Zeit in Stunden an, die seit der Drehung vergangen ist; Spalte 2 den seit der letzten Beobachtung verflossenen Zeitraum in Stunden; Spalte 3 den Ablesungswinkel am Teilkreis; Spalte 4 die Anzahl der während des Zeitraums zurückgelegten Bogenminuten; Spalte 5 die mittlere Drehung während des Zeitraums in Bogenminuten; Spalte 6 die mittlere Winkelgeschwindigkeit während des Zeitraums in Bogenminuten pro Stunde; Spalte 7 den Quotienten aus der mittlern Geschwindigkeit während des Zeitraums und der mittlern Drehung, d. h. die Winkelgeschwindigkeit für die Einheitsdrehung.

Tabelle 1.

Zeit	Zwischenzeit	Winkel	Durchmessene Bogenminuten	Mittlere Drehung	Mittlere Geschwindigkeit	Geschwindigkeit für die Einheitsdrehung
0·00		279°34′				
1·67	1·67	283°40′	246	4383	147·30	0·0336
16·75	15·08	290°05′	385	4067	25·53	0·0063
25·00	8·25	292°35′	150	3800	18·18	0·0048
41·50	16·50	294°59′	144	3653	8·73	0·0024
49·00	7·50	296°01′	62	3550	8·27	0·0023
66·50	17·50	297°49′	108	3465	6·17	0·0018
73·00	6·50	298°21′	32	3395	4·92	0·0014

Die letzte Spalte, die die Geschwindigkeiten für die Einheitsdrehungen angibt, lässt deutlich ein mit der Zeit statthabendes Wachstum des Widerstands erkennen, den die Haut der Bewegung der Plättchen entgegenstellt. Wir kennen nun zwar für diesen Fall nicht das Gesetz der Beziehung zwischen treibender Kraft und Geschwindigkeit unter Reibung, doch ist es sicher, dass dieses nicht die allmähliche Abnahme der Geschwindigkeit für die Einheitsdrehung erklären kann. Wenn man z. B. die treibende Kraft mit 2 dividierte, müsste man die Geschwindigkeit durch eine Zahl dividieren, die eher kleiner als 2 ist,

als grösser. Was diese Ursache also anbeträfe, so würde hiernach das Zunehmen des Widerstands durch den Film eher grösser sein, als in der Tabelle erscheint, statt kleiner.

Die „mittlere Geschwindigkeit“ und die „mittlere Drehung“, wie sie sich in der Tabelle finden, sind nur Näherungswerte, da diese Funktionen sich ja nicht gleichförmig mit der Zeit ändern. Diese Tatsache würde zwar die Zahlen in der letzten Spalte etwas verändern, könnte aber doch die Tatsache nicht umstossen, dass sie mit dem Fortschreiten der Zeit eine Abnahme aufweisen.

Nach Beendigung des Versuchs wurden die Tellerchen vom Wasserspiegel erhoben und ihre Mittellage bestimmt. Diese lag bei 355 Grad 20 Minuten, statt bei 354 Grad 40 Minuten, wo sie sich befunden haben würden, wenn der Draht keine elastische Nachwirkung besessen hätte. Doch auch diese Korrektion verändert nicht merklich die Zahlen der letzten Spalte. Die Korrektion müsste ersichtlich über die verschiedenen Zahlen der ganzen Reihe verteilt werden. Wenn sie aber trotzdem in der möglichst ungünstigen Weise angebracht wird, nämlich so, dass man sie allein auf die letzte Zahl wirft, so vermag sie diese nur von 0·0014 in 0·0015 zu verändern, woraus hervorgeht, dass die elastische Nachwirkung völlig zu vernachlässigen ist.

Die nun folgende Tabelle 2 (Seite 17) zeigt die Ergebnisse eines analogen Versuchs, der sich aber einen Monat hin ausdehnte. Der Drehkopf wurde auf 74 Grad 00 Minuten eingestellt. Die Zahlen in den verschiedenen Spalten haben die gleiche Bedeutung, wie in der vorigen Tabelle 1.

Am Ende von Tabelle 2 wurde der Drehkopf noch um 27 Grad 38 Minuten weiter verdreht, so dass die Drehung von 1882 Minuten auf 3540 Minuten stieg. Die Ablesungen wurden dann fortgesetzt (S. 19).

Nach Abschluss des Versuchs wurden die Plättchen in die Höhe gehoben und in der Luft schwingen gelassen. Ihre Mittellage wies eine elastische Nachwirkung von 4 Grad 31 Minuten auf. Es ist klar, dass diese, über die Zahlen der letzten Spalte verteilt, keinen merkbaren Einfluss auf ihr Verhältnis ausüben könnte.

Es wird auffallen, dass trotz der allgemeinen abwärtsweisenden Tendenz der Zahlen in der letzten Spalte doch gewisse Unregelmässigkeiten vorhanden sind. Es wurden noch viel mehr Beobachtungen während des Monats angestellt, als in dieser Tabelle angeführt werden. Wenn nun alle diese Beobachtungen aufgeführt würden, so würden sich noch mehr Unregelmässigkeiten zeigen. Diese vernachlässigten Unregelmässigkeiten lassen sich zu einem grossen Teile dem verhältnis-

Tabelle 2.

Zeit	Zwischenzeit	Winkel	Durchmessene Bogenminuten	Mittlere Drehung	Mittlere Geschwindigkeit	Geschwindigkeit für die Einheitsdrehung
0·00	0·00	351° 37′	0·00	0·00	0·00	0·00
0·17	0·17	349° 47′	110·	4445	647·1	0·14550
0·25	0·08	349° 18′	29	4375	362·4	0·08285
0·33	0·08	348° 53′	25	4348	312·5	0·07186
0·42	0·08	348° 31′	22	4325	275·0	0·06357
0·50	0·08	348° 09′	22	4303	275·0	0·06390
0·58	0·08	347° 47′	22	4281	275·0	0·06424
0·67	0·08	347° 27′	20	4260	250·0	0·05868
0·75	0·08	347° 07′	20	4240	250·0	0·05895
0·83	0·08	346° 45′	22	4219	275·0	0·06518
0·92	0·08	346° 24′	21	4197	262·5	0·06255
1·00	0·08	346° 03′	21	4176	262·5	0·06287
1·25	0·25	344° 58′	65	4133	260·0	0·06291
1·50	0·25	343° 52′	66	4068	264·0	0·06489
1·75	0·25	342° 45′	67	4001	268·0	0·06699
2·00	0·25	341° 35′	70	3933	280·0	0·07120
2·25	0·25	340° 24′	71	3862	284·1	0·07355
2·50	0·25	339° 13′	71	3791	284·1	0·07494
2·75	0·25	338° 00′	73	3719	292·0	0·07852
3·00	0·25	336° 47′	73	3646	292·0	0·08009
3·25	0·25	335° 34′	73	3573	292·0	0·08172
6·50	3·25	324° 29′	665	3204	204·6	0·06387
7·00	0·50	323° 20′	69	2837	138·0	0·04863
7·50	0·50	322° 16′	64	2771	128·0	0·04618
8·00	0·50	321° 17′	59	2909	118·0	0·04356
24·00	16·00	308° 21′	776	2292	48·5	0·02116
25·00	1·00	307° 59′	22	1893	22·0	0·01162

mässig bedeutenden Beobachtungsfehler zuschreiben, der für kurze Zwischenräume und niedrige Geschwindigkeiten eintritt. Die in der Tabelle deutlich werdenden Unregelmässigkeiten und vielleicht noch einige andere sind aber grösser, als dass sie sich nur auf Beobachtungsfehler schieben liessen. Sie rühren vermutlich von verschiedenen Ursachen her, wie Temperaturänderung, einer geringen Löslichkeit des Filmmaterials nach seiner Bildung oder einer unregelmässigen Verdickung oder einem Zerreissen des Häutchens oben an den Scheibchen. Der sehr schnelle Geschwindigkeitsabfall nach dem Beginnen der Drehung lässt sich vielleicht teilweise durch solch eine Verdickung des Films an den Scheibchen erklären. Trotzdem konnten alle diese Ursachen nicht die allmähliche Abnahme während des Zeitraums von einem Monat verständlich machen, die sich über eine Winkelgrösse von fast 100 Graden erstreckt.

Es ist zu bemerken, dass nach 75 stündigem Laufen des Versuchs die Drehung plötzlich auf etwa denselben Betrag erhöht wurde, den sie 21 Stunden vorher hatte. Die sich ergebende Geschwindigkeit war niedriger,

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Zeit	Zwischenzeit	Winkel	Durchmessene Bogenminuten	Mittlere Drehung	Mittlere Geschwindigkeit	Geschwindigkeit für die Einheitsdrehung
25·08	0·08	307°52′	7	3536	88·0	0·02489
26·08	1·00	306°29′	83	3491	83·0	0·02378
28·08	2·00	304°14′	135	3382	67·5	0·01995
72·08	44·00	290°54′	800	2915	18·2	0·006244
74·08	2·00	290°22′	32	2499	16·0	0·006401
76·08	2·00	289°47′	35	2465	17·5	0·007099
79·33	3·25	288°08′	99	2398	30·5	0·01272
81·33	2·00	287°16′	52	2323	26·0	0·01119
99·08	17·75	283°01′	255	2169	14·37	0·00662
103·08	4·00	282°17′	44	2020	11·00	0·00545
105·08	2·00	281°56′	21	1987	10·50	0·00528
122·08	17·00	279°37′	139	1907	8·18	0·00429
148·08	26·00	277°10′	147	1764	5·65	0·00320
153·08	5·00	276°44′	26	1678	5·20	0·00310
176·08	23·00	275°17′	87	1621	3·78	0·00233
192·58	16·50	274°39′	38	1559	2·30	0·00148
241·08	48·50	273°41′	58	1511	1·20	0·000791
264·08	23·00	273°18′	23	1470	1·00	0·000680
289·08	25·00	272°59′	19	1449	0·760	0·000524
313·08	24·00	272°42′	17	1431	0·708	0·000495
336·08	23·00	272°24′	18	1414	0·783	0·000554
360·08	24·00	272°12′	12	1399	0·500	0·000357
433·08	73·00	271°43′	29	1378	0·397	0·000288
482·08	49·00	271°32′	11	1358	0·224	0·000165
577·58	95·50	271°18′	14	1346	0·147	0·000109
606·58	29·00	270°23′	— 5	1341	—0·173	0·000129
674·08	67·50	270°14′	9	1339	0·133	0·0000993
746·08	72·00	270°07′	7	1331	0·0972	0·0000730
794·08	48·00	270°04′	3	1326	0·0625	0·0000471

als ein Drittel der vor 21 Stunden gemessenen, und das unter den gleichen Versuchsbedingungen!

Der ganze Gegenstand des Einflusses der Zeit, der Temperatur und der verwendeten Flüssigkeit auf die Festigkeit des Häutchens wird später noch gründlicher untersucht werden. Gegenwärtig ist der Versuch nur als Hinweis dafür angeführt worden, dass ein allmähliches Wachsen für die Widerstandsfähigkeit des Films statthat, das sich über einen Zeitraum von vielen Tagen erstreckt.

d. Versuche mit Drehwage und Glasplatte.

Bei diesen Versuchen kam statt der zwei Platinscheibchen eine Glasplatte zur Verwendung. Sie war genau kreisrund, hatte 10 cm Durchmesser und einen polierten senkrechten Rand. In ihrem Mittelpunkte wurde ein Messingkonus aufgekittet, der in die Büchse passte, die sich im Mittelpunkt des Teilkreises befand. Sie wurde so angeordnet, dass sie sich genau zentrisch um den Aufhängedraht drehte.

Diese Scheibe wurde auf die Wasserfläche herabgelassen und durch Verdrehen des Drehkopfs um 50° und wieder zurück zur Umdrehung gebracht und dann die Dekremente beobachtet. Das logarithmische Dekrement für reines Wasser wurde in jedem einzelnen Falle zuerst bestimmt. Dann wurde ein Tropfen der Lösung neben der Scheibe auf das Wasser gebracht oder auch zwei Tropfen, der eine auf der einen, der zweite auf der andern Seite der Scheibe. Dann wurde das logarithmische Dekrement wieder sobald als möglich bestimmt. Die erste Ablesung wurde zwischen zwei und drei Minuten nach der Bildung des Häutchens vorgenommen. Eine vollständige Beobachtung umschloss zehn Ablesungen und ergab sechs logarithmische Dekremente. Sie erforderte etwa $9^1/_2$ Minuten. Die mittlere Zeit für die zehn Ablesungen lag deshalb etwa $7^3/_4$ Minuten nach der Bildung des Films. Jedes in der untenstehenden Tafel gegebene logarithmische Dekrement ist der Mittelwert aus der Reihe der sechs in einer Beobachtung erhaltenen. Es ist auf etwa 1 oder 2 % genau (Tabelle 3).

In jedem Einzelfalle bedeuten die Zahlen der ersten horizontalen Zeile die seit der ersten Beobachtung verflossene Anzahl Stunden. Wenn man ihnen etwa 0·12 zufügt, ergeben sie die Stundenzahl seit der Bildung des Häutchens.

Die Dekremente in derselben senkrechten Spalte lassen sich nicht untereinander vergleichen. Sie entsprechen verschiedenen Lagen der Platte bei verschiedenen Wasserständen und in einigen Fällen sogar verschiedenen Drahtlängen. Nur Zahlen derselben Wagerechten sind genau untereinander vergleichbar.

Diese Tafel lässt im allgemeinen ein zuerst statthabendes Wachstum des logarithmischen Dekrements erkennen, das aber dann von einem Abfall gefolgt ist. Dieser Abfall lässt sich wahrscheinlich teilweise der durch die Drehung der Platte in der Oberfläche verursachten rührenden Wirkung zuschreiben. Diese ist jedoch vermutlich, wie auch noch später gezeigt werden wird, nicht die einzige Ursache. In einigen Fällen war der Abfall von einem erneuten Anwachsen gefolgt, wenn man das Häutchen lange Zeit ungestört hatte stehen lassen. Andere Versuche ergaben, dass dies in allen Fällen von einigermassen dicken Films stattgehabt hätte, wenn man ihnen die genügende Zeit gelassen hätte. Diese Versuche wurden im Verein mit einer Reihe anderer zu einem andern Zwecke durchgeführter angestellt, wobei sich keine Zeit für das zum Festerwerden des Films nötige lange Warten erübrigen liess. Das erste schnelle Anwachsen der Filmfestigkeit ist aber unverkennbar durch diese Versuche nachgewiesen.

Tabelle 3.

Reines Wasser		Nach Zufügen von Pepton											
0·2773	0·2803	0·0 Stdn. 0·3464	0·42 0·3742	0·92 0·3787	1·34 0·3602	1·84 0·3300	2·34 0·3156	2·84 0·3185	3·26 0·2992	3·68 0·2980	40·68 0·2941	41·10 0·2918	41·60 0·2885
0·2791	0·2759	0·0 Stdn. 0·4305	0·33 0·4093	0·67 0·3912	1·00 0·3662	2·00 0·3391	5·00 0·3301	8·00 0·3108	53·75 0·4003	54·50 0·3994			
0·2724	0·2747	0·0 Stdn. 0·2725	0·42 0·2740	1·0 0·2788	1·83 0·2751	2·33 0·2745	3·85 0·2888	4·25 0·2869					
0·2680	0·2649	0·0 Stdn. 0·4398	0·30 0·4883	15·58 0·4547	16·00 0·4548	16·40 0·4510							
0·2840	0·2838	0·0 Stdn. 0·2857	0·42 0·2957										
0·2742	0·2717	0·0 Stdn. 0·2874	0·40 0·2942	0·84 0·2953	1·25 0·2932	2·18 0·2840							
0·2787	0·2774	0·0 Stdn. 0·3948	0·40 0·4379	0·95 0·4354									
0·2767	0·2754	0·0 Stdn. 0·3782	0·35 0·3854	1·58 0·3736									
0·2726	0·2724	0·0 Stdn. 0·2812	0·40 0·2842	1·16 0·2944									
0·2751	0·2748	0·0 Stdn. 0·2758	0·80 0·2856										

Es wurden weiter oben vier Versuchsreihen beschrieben, die sich mit der Festigkeitsveränderung der Häutchen mit der Zeit beschäftigen. Zusammengefasst stellen diese Versuche es ausser Frage, dass die Festigkeit von nach Devaux hergestellten Peptonhäutchen im allgemeinen nach ihrer ersten Entstehung mit der Zeit zunimmt. Die Lösung kann ganz verdünnt sein, — es braucht z. B. nur ein einziger Tropfen einer 0·3 %igen Lösung sich über einen Flächenraum von mehr als 150 qcm zu verbreiten —, und doch nimmt die Festigkeit des Häutchens beim Stehen zu. Ausserdem machen die Versuche es wahrscheinlich, dass nach dem ersten schnellen Wachstum eine Abnahme statthat, die durch ein Minimum führt, und von einem erneuten Anwachsen gefolgt ist.

5. In Verbindung mit einigen der obigen Versuche wurde es festgestellt, dass Peptonhäutchen die Eigenschaft besitzen, dass das Wasser ebenso frei durch sie verdampfen kann, als es z. B. durch auf der Wasserfläche liegendes Filtrierpapier würde tun können. In eine Schale wurde Wasser bis zu einer gewissen Höhe eingefüllt und ein starkes Peptonhäutchen darauf hergestellt. Nach mehrtägigem Stehen an freier Luft verdampfte das Wasser, und die Oberfläche sank, während das Häutchen fest und elastisch blieb.

6. Versuche zum Erweise der Tatsache, dass sich ein festes Häutchen nach Devaux' Methode aus einem bestimmten chemischen Individuum herstellen lässt.

Siegfrieds[1]) Arbeiten haben es wahrscheinlich gemacht, dass das gewöhnliche Pepton eher eine Mischung verschiedener verwandter Substanzen, als eine einzige chemische Verbindung ist. Es hatte deshalb Interesse, festzustellen, ob das Bilden von festen Häutchen mit der komplexen Natur des Peptons zusammenhänge, oder ob auch einer einzelnen chemischen Verbindung die Fähigkeit innewohnen könne, ein solches Häutchen zu bilden.

Es glückte, eine Probe von Pepsin-fibrin-pepton-α zu verschaffen, dessen Formel $C_{21}H_{34}N_6O_9$ ist. Das Präparat war von Prof. Siegfried hergestellt und mir von Dr. W. Neumann freundlichst überlassen worden. Beide, Prof. Siegfried, wie Dr. W. Neumann, sind sicher, dass die Probe ein reiner chemischer Stoff war. Es wurde von dieser Verbindung eine 3·2 %ige Lösung hergestellt und zwei Tropfen davon auf eine reine Wasserfläche gebracht. Die Prüfung mit einem Korkstückchen liess eine bewegliche Oberfläche erkennen. Es wurden nun noch

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **35,** 164 (1902); **38,** 259 (1903).

mehrere Tropfen zugefügt, worauf sich denn auch ein festes elastisches Häutchen bildete. Nach mehrminütigem Stehen verschwand jedoch dieser Film vollständig, und es blieb die bewegliche Oberfläche nach. Als noch ein Tropfen zugefügt wurde, entstand wieder ein festes Häutchen, das wiederum verschwand, jedoch langsamer als vorher. Dies wurde noch mehrmals wiederholt, bis ein beständiges Häutchen erhalten wurde. Dieses wurde 20 Stunden lang stehen gelassen, und nach Verlauf dieser Zeit hatte es deutlich an Festigkeit zugenommen.

Der Versuch zeigt deutlich, dass die Bildung fester Peptonhäutchen nicht von der komplexen Natur des Peptons abhängig ist.

Ferner lässt er erkennen, dass das feste Material, aus dem der Pepsin-fibrin-pepton-α-film gebildet wird, in Wasser etwas löslich ist. Solange Tropfen der Lösung noch auf die Oberfläche gebracht werden, fährt das Häutchen fort, sich aufzulösen, bis schliesslich zum mindesten die obersten Wasserschichten für das Filmmaterial gesättigt sind. Dann bleibt es dauerhaft, und seine Festigkeit nimmt sogar, wie die eines gewöhnlichen Peptonfilms mit der Zeit zu. Dies ist wenigstens die natürliche Erklärung der beobachteten Erscheinungen.

All dieses weist auf eine Erklärung für das wahrscheinliche Minimum hin, das sich bei den gewöhnlichen Peptonhäutchen beobachten liess, nämlich auf eine geringe Löslichkeit des Stoffs, aus dem die Häutchen bestehen. Dieser Erklärungsversuch wird sehr gefestigt durch folgendes interessante Experiment mit einer sehr konzentrierten Peptonlösung. Wenn ein Tropfen derselben auf eine Wasserfläche fallen gelassen wird, so breitet er sich etwas aus, aber ein grosser Teil von ihm sinkt auf den Boden der Schale. Wo aber die Lösung mit Wasser in Berührung kommt, bildet sich eine gut sichtbare weisse Membran. Zuerst hatte die Membran die Form von zwei durch eine Röhre verbundenen Scheibchen, wie Fig. 2 es zeigt. Aber bald schon beginnt die Erscheinung zu verschwinden, und nach kurzer Zeit lässt sich keine Spur mehr von ihr entdecken, weil das Pepton sich völlig mit dem Wasser gemischt hat. Nun liegt naturgemäss die Vermutung nahe, dass diese weisse Membran aus demselben Stoffe besteht, wie die gewöhnliche unsichtbare Peptonhaut. Wenn dies der Fall ist, so ist eine gewisse Löslichkeit für dies Filmmaterial erwiesen.

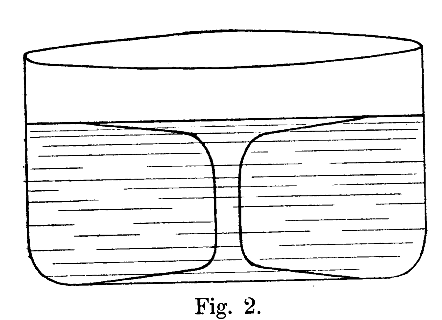


Fig. 2.

Devaux[1]) beobachtete bei Albumin eine ähnliche Erscheinung, aber in diesem Falle blieb die entstandene weisse Membran dauernd unlöslich.

Der oben geführte Beweis dafür, dass die Bildung des Peptonhäutchens nicht abhängig von der komplexen Natur des Peptons ist, fusst keineswegs auf der Frage, ob der Pepsin-fibrin-pepton-α-film an Festigkeit mit der Zeit zunimmt. Diese Frage hatte jedoch um ihrer selbst willen Interesse und wurde deshalb durch die folgenden Versuche festgelegt:

a. Es wurde eine 13·95%ige Lösung hergestellt und von dieser ein Tropfen auf eine Wasserfläche von 12 cm Durchmesser gebracht. Die Korkprobe liess eine bewegliche Oberfläche erkennen. Es wurden noch zwei weitere Tropfen zugefügt, und es ergab sich ein steifer elastischer Film. (Die folgenden Zeiten sind von der Bildung dieses ersten Häutchens aus gerechnet).

nach 2 Minuten war die Elastizität viel geringer;
„ 4 „ war die Oberfläche so beweglich wie Wasser;
„ 7 „ ergab ein weiter zugefügter Tropfen ein festes Häutchen;
„ 9 „ war die Oberfläche zähe, aber nicht elastisch.
„ 10 „ ergab ein weiter zugefügter Tropfen einen festen Film;
„ 13 „ war die Oberfläche noch elastisch;
„ 23 „ „ „ „ zähe, aber nur wenig elastisch;
„ 31 „ „ „ „ „ „ nicht mehr „
„ 72 „ „ „ „ so beweglich wie Wasser.
„ 3·17 Stunden war die Oberfläche noch beweglich wie Wasser. Zwei weitere zugefügte Tropfen ergaben ein festes Häutchen.
„ 6·00 Stunden war die Oberfläche schwach zähe, aber nicht elastisch. Die Schale wurde dann bedeckt und stehen gelassen.
„ 20 Stunden war die Oberfläche sehr zähe, aber nicht elastisch.
„ 44 Stunden hatte sich ein stark elastisches Häutchen gebildet.

Nach Durchschreiten des Minimums hatte das Häutchen offenbar, wie ein gewöhnlicher Peptonfilm, an Festigkeit zugenommen.

b. Es wurden wiederum 550 ccm Wasser in eine Abdampfschale mit einer Glasspitze im Mittelpunkte gebracht. Ihr Durchmesser betrug 14 cm. Die Nadel wurde in ostwestlicher Richtung darauf gebracht und die Zeit bestimmt, die sie in einer reinen Wasserfläche zum Schwingen über 75° hin brauchte. Der Mittelwert hierfür ergab sich zu 5·2 Sekunden. Nun wurden auf jeder Seite der Nadel zehn Tropfen einer 4·5%igen Lösung von Pepsin-fibrin-pepton-α zugefügt. Die sogleich gemessene Schwingungsdauer betrug 15·2 Sekunden für 30°.

---

[1]) Extrait Proc. verb. Séances Soc. Bordeaux, 7. Januar 1904.

nach 5 Minuten war die Schwingungsdauer 6·0 Sekunden für 75°;
„ 3·17 Stunden „ „ „ 4·8 „ „ „
Es wurden nun vier weitere Tropfen auf jeder Seite dazugefügt, und
15 Minuten später war die Schwingungsdauer 6·0 Sekunden;
nach 20 Stunden, seit der Bildung des ersten Häutchens, betrug sie 6·0 Sek.;
44 „ „ „ „ „ „ „ war sie für 30° 61 Sek.
Es war ein deutlich elastischer Film vorhanden.

Das Gewicht der zugefügten 28 Tropfen Lösung war 0·8400 g und enthielt 0·0382 g fester Substanz. Wenn sich diese gleichförmig mit dem Wasser gemischt haben würde, so wäre eine Lösung entstanden, die einen Gehalt von 0·0069 % an fester Substanz gehabt hätte.

Ein Parallelversuch gab ganz ähnliche Resultate. Zusammengefasst verdeutlichen diese Versuche, dass eine reine chemische Verbindung wohl imstande ist, nach Devaux' Methode ein festes Häutchen zu bilden, und dass dieses nach Durchschreitung eines gewissen Minimums mit der Zeit an Festigkeit gewinnt.

Prof. Siegfried hatte die Liebenswürdigkeit, mir noch Proben von Trypsin-fibrin-pepton-α und Trypsin-glutin-pepton zu überlassen. Beide waren reine chemische Verbindungen. Das erste ergab einen deutlich elastischen Film, der aber schnell wieder verschwand. Das Häutchen des zweiten verschwindet so schnell wieder, dass es, wenn es sich überhaupt bildet, nur schwer nachgewiesen werden kann. Die häutchenbildende Kraft dieser beiden Verbindungen wird noch später sorgfältig untersucht werden.

7. Versuche zur Entscheidung der Frage, ob das allmähliche Festerwerden der Häutchen Lösungsteilen zuzuschreiben ist, die unter die Oberfläche herabsinken, um später nach oben zu diffundieren.

Als beim letzten Versuche die grosse Anzahl von Tropfen zugefügt wurde, liess sich deutlich erkennen, dass ein Teil der Lösung auf den Boden herabsank, statt auf der Oberfläche zu verbleiben. Die Lösung war viel dichter als Wasser. Eine ähnliche Erscheinung lässt sich häufig bei der gewöhnlichen Peptonlösung beobachten, besonders wenn die Lösung stark ist, und mehr als ein Tropfen von ihr verwendet wird. Der erste Tropfen vermindert auch die Oberflächenspannung, so dass der nächste Tropfen sich minder bereitwillig ausbreitet. Ausserdem bildet der erste ein festes Häutchen, das sich der Ausbreitung des zweiten widersetzt.

Nun entsteht naturgemäss die Frage, ob das Wachstum des Häutchens nicht in allen Fällen von einem Teile der Lösung herrühre, der

zuerst untergesunken war, und dann durch Diffusion wieder auf die Oberfläche heraufkommt.

Zur Entscheidung dieser Frage wurden folgende Versuche angestellt.

a. Es wurde in der beim Versuch 6b (Seite 23) benutzten Schale eine 0·0059 %ige Lösung von Pepsin-fibrin-pepton-α hergestellt. Diese Lösung wurde aus einer starken Lösung des Stoffs hergestellt, indem auf den Boden der Wasserschale ein mit ihr gefülltes kleines, zugeschmolzenes Glaskölbchens gebracht wurde. Dieses Kölbchen wurde mit Hilfe eines Glasstabes zerbrochen, der dann selber auf den Boden der Schale fallen gelassen wurde. Beim Zerbrechen des Kölbchen stieg ein kleines Luftbläschen zur Oberfläche auf, das möglicherweise eine kleine Menge Lösung mit sich brachte. Eine sofort angestellte Probe ergab eine bewegliche Oberfläche. Nach dreitägigem Stehen war die Oberfläche immer noch so beweglich wie Wasser. Wenige Stunden später jedoch wurde die Lösung milchig und begann faulig zu riechen. Nach Verlauf von weitern 24 Stunden hatte sich ein elastisches Häutchen entwickelt. In diesem Falle hatte sich also nach vier Tagen ein schwaches, aber deutlich elastisches Häutchen gebildet. Beim Versuche 6b hatte sich in weniger als zwei Tagen ein steifes Häutchen gebildet. Der Versuch lässt es also unentschieden, ob das Wachstum des Films in diesem Falle durch Diffusion von unten her bedingt sein konnte. Dagegen zeigt er, dass Lösungen von solcher Konzentration noch feste Häutchen auf ihrer Oberfläche zu bilden imstande sind.

b. Ein Tropfen einer 0·39 %igen Lösung gewöhnlichen Peptons wurde auf 600 ccm Wasser getropft, die sich in einer Schale von 13·25 cm Durchmesser befanden. Das Gewicht des Tropfens war 0·0332 g. Wenn dies gleichmässig in der Wassermenge verteilt würde, müsste eine 0·0000216 %ige Lösung entstehen. Eine sofortige Probe liess eine zwar zähe, jedoch nicht elastische Oberfläche erkennen. Innerhalb einer Stunde war ein festes elastisches Häutchen entstanden.

Gleichzeitig wurde eine 0·0000215 %ige Lösung hergestellt, indem die Peptonlösung auf den Boden des Gefässes gebracht wurde, ohne dass sich eine Möglichkeit für sie bieten konnte, mit der Oberfläche in Berührung zu kommen. Diese Lösung wurde fast fünf Tage lang stehen gelassen, doch ihre Oberfläche blieb während des ganzen Zeitraumes so beweglich wie die von reinem Wasser.

Weiterhin wurde eine 0·0000208 %ige Lösung auf gleiche Weise hergestellt, nur dass nach dem Einbringen des Peptons auf den Boden des Gefässes das Ganze gründlich umgerührt wurde, wodurch sofort eine gleichförmige Lösung gesichert wurde. Diese Lösung wurde auch

fast fünf Tage lang stehen gelassen, entwickelte aber auch nicht die Spur eines festen Häutchens.

Die letzten zwei Versuche erweisen widerspruchslos, dass das Wachstum der Films beim vorhergehenden Versuche nicht durch Diffusion von unten her bedingt war.

c. Es wurde eine kleine Menge einer 0·39%igen Lösung mit Hilfe eines in die Lösung getauchten Glasstabes auf die Oberfläche gebracht. Während dieses Vorganges wurde die Oberfläche in solch einem Lichte betrachtet, dass die kleinste Spur eines Sinkens unter die Oberfläche empfindlich durch die Dichteschlieren bemerkt werden konnte. Doch war ein solches Untersinken nicht festzustellen. In diesem Falle liess sich eine Spur Zähigkeit sogleich bemerken. Nach zwei Stunden war eine Spur Elastizität merkbar, und nach 30 Stunden hatte sich ein deutlich elastisches Häutchen ausgebildet.

Im ganzen machen diese Versuche es äusserst unwahrscheinlich, dass das Wachsen des Häutchens durch die nach aufwärts gerichtete Diffusion eines Teils der Lösung erklärt werden solle, der vorher unter die Oberfläche gesunken war.

8. Versuche zum Erweis der Tatsache, dass die Bildung fester Häutchen nicht von einer Oxydation herrührt.

Melsens[1]) erhielt im Jahre 1851 das, was er als „künstliches Zellgewebe" bezeichnete, durch Schütteln von Lösungen verschiedener Albumine mit Luft und verschiedenen andern Gasen. Er erhielt die gleichen Ergebnisse mit Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Kohlensäure, sowie mit reinem Wasserdampf. In dem Lichte der nun folgenden Arbeit wird es klar, dass diese Bildung eines „künstlichen Zellgewebes" die gleiche Erscheinung war, wie die Bildung eines festen Häutchens auf der Oberfläche einer Albuminlösung oder auf einer reinen Wasserfläche nach Ausbreitung eines Tropfens Albuminlösung über dieselbe. Die durch das Schütteln in der Lösung entstehenden Gasblasen dienten nur dazu, ein schnell wechselndes Zu- und Abnehmen der Oberfläche hervorzurufen, und begünstigten so die schnelle Entstehung und Ansammlung des Materials der festen Häutchen. Die Tatsache, dass die Häutchen gleich gut mit Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlensäure und Wasserdampf entstanden, beweist, dass die Erscheinung nicht durch eine Oxydation verursacht ist.

Smee[2]) erhielt ähnliche Erscheinungen im Jahre 1863 beim Durch-

[1]) Proc. Roy. Soc. **12**, 399 (1863).
[2]) Proc. Roy. Soc. **13**, 350 (1864).



leiten von Sauerstoff durch Albuminlösungen. Im Jahre 1864 fand er, dass auch Wasserstoff beim Durchleiten durch solche Lösungen eine feste Abscheidung ergab.

Ramsden[1]) erhielt im Jahre 1894 einen festen Körper beim Schütteln von Lösungen von Albumin und vielen andern Stoffen mit Luft. Er fand auch, dass der feste Körper sich gleich gut mit Wasserstoff oder auch nur mit Wasserdampf bildete. Bei einem Versuche wurde nach gründlichem Auspumpen der Luft das Gefäss eine Stunde lang geschüttelt. Nach Verlauf dieser Zeit hatten sich 13 % der gesamten Albuminmenge als unlöslicher fester Stoff ausgeschieden. Bei einem andern Versuche derselben Art waren nach dreitägigem Schütteln 96·4 % der gesamten Albuminmenge ausgeschieden worden.

Diese Versuche erweisen, dass die Bildung fester Häutchen, bei Albuminlösungen wenigstens, nicht durch eine Oxydation bedingt ist.

Schütt[2]) vermutete im Jahre 1904, dass die Oxydation die wahrscheinliche Ursache für die Entstehung der Albumin- und Saponinhäutchen sei. Sein einziger Grund hierfür war jedoch nur die Analogie mit den Häutchen, die sich auf der Oberfläche gewisser flüssiger Metalle bilden.

Folgende Versuche wurden zur Entscheidung dieser Frage für den Fall der Peptonhäutchen angestellt.

In einen Erlenmeyerkolben wurde ein Gummistopfen mit vier Löchern eingepasst, wie in Fig. 3 zu sehen ist. Durch das eine Loch ging ein Glasstab E, an dessen unterm Ende ein Kork C aufgehängt war, der eine magnetisierte Nadel trug. Durch zwei andere Löcher führten zwei Glasrohre D und F, die fast bis auf den Boden des Kolbens reichten. D wurde mit dem Wasserstoffentwickler verbunden, und F mit der Waschflasche B, die ein Zurückdiffundieren

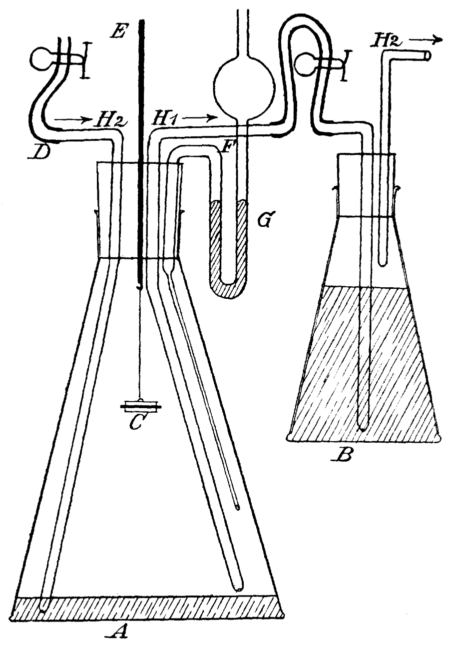


Fig. 3.

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.

von Luft verhinderte. Das vierte Loch wurde vorerst mit einem Glasstopfen verschlossen.

Der Wasserstoff wurde durch Elektrolyse hergestellt und über heissen Palladiumasbest geleitet, um jeden etwa vom positiven Pole her in den Wasserstoff diffundierten Sauerstoff zu verbrennen.

Es wurde destilliertes Wasser mehrere Stunden lang unter Durchleiten eines langsamen Wasserstoffstroms ausgekocht. Dieses wurde dann in den Erlenmeyerkolben übergehebert, so dass es ihn völlig füllte. Dann wurde der Gummistopfen eingebracht, so dass Kolben und Röhren ganz mit Wasser gefüllt waren. Hierauf wurde der grössere Teil dieses Wassers durch das Rohr F und die Flasche B abgetrieben, indem Wasserstoff durch D eingelassen wurde. So wurde das Wasser durch reinen Wasserstoff ersetzt. Jetzt wurde der Glasstöpsel entfernt, und an seine Stelle schnell das Rohr G gebracht, das die Peptonlösung enthielt.

Nun wurde die Flasche A in kochendes Wasser gestellt, und drei Stunden lang Wasserstoff durch den Apparat geleitet. Zuerst entwich der Wasserstoff durch G, um alle Luft aus dem untern Teile dieses Rohres zu vertreiben. Dann wurde er durch B geschickt. Nach Verlauf der drei Stunden wurde die Flasche A allmählich abgekühlt, während der Wasserstoff noch weiter durch den Apparat strich. Dann wurde der Kork C bis auf die Oberfläche herabgesenkt und durch einen Magneten von aussen bewegt. Die Oberfläche war sehr beweglich. Nun wurde der Kork etwas in die Höhe gehoben und zwei Tropfen einer 2·5 %igen Peptonlösung durch G auf die Oberfläche gebracht, worauf der Kork gleich wieder herabgelassen, und die Oberfläche wieder untersucht wurde. Es war ein sehr starkes elastisches Häutchen vorhanden. Nach mehrstündigem Stehen in der Wasserstoffatmosphäre nahm der Film an Festigkeit deutlich zu.

Der Versuch wurde auf genau dieselbe Weise wiederholt, nur dass die Pole der Batterie vertauscht wurden, so dass reiner Sauerstoff an Stelle des Wasserstoffs durch die Flasche ging. Es wurden die gleichen Ergebnisse wie mit Wasserstoff erhalten. Es bildete sich sogleich ein festes Häutchen, das beim Stehen deutlich an Festigkeit gewann.

Der Versuch beweist, dass die Bildung von Peptonhäutchen nicht durch eine Oxydation bedingt ist. Es ist zwar richtig, dass bei dem Versuche die letzten Sauerstoffspuren vermutlich nicht völlig ausgeschlossen worden sind. So ist es möglich, dass eine kleine Spur Sauerstoff vom positiven Pole aus in den Wasserstoff diffundiert sein mag, die dann in dem Palladiumglührohr nicht ganz verbrannt wurde. Es

ist ferner möglich, dass eine geringe Sauerstoffmenge gegen den dauernden Wasserstoffüberdruck durch den dickwandigen Gummischlauch und bei den Glasrohren durch den Gummistopfen in den Apparat diffundiert sei. Jedenfalls können aber nur ganz geringe Spuren auf alle diese Möglichkeiten hineingelangt sein. Die Tatsache, dass das Häutchen sich gleich schnell und gleichartig in einer Wasserstoffatmosphäre bildete, wie in reinem Sauerstoff, und dass es in beiden Fällen gleich fest und elastisch war, dies alles macht die Oxydationshypothese unhaltbar.

9. Versuche zur Entscheidung der Frage, ob ein bereits gebildetes Häutchen sich noch weiter ausbreitet, wenn es mit einer reinen Wasserfläche in Berührung gebracht wird.

Ein festes elastisches Häutchen wurde durch Aufbringen mehrerer Tropfen einer 2·5 %igen Peptonlösung auf eine Wasserfläche hergestellt und ungestört 47 Stunden lang stehen gelassen. Dann wurde Korkpulver auf die Oberfläche gestreut, und etwa ein Drittel des Häutchens mittels Filtrierpapier entfernt. Kleine Korkteilchen, die dem Filtrierpapier entwischt waren, wurden durch Kapillarwirkung an den Rand des Häutchens gezogen und machten so diesen Rand zu einer deutlich definierten Linie. Hiernach war der ungestörte Film so fest und elastisch wie vorher, während die freie Wasserfläche so beweglich, wie gewöhnliches Wasser sich zeigte. Nach $4^1/_2$stündigem Stehen war das alte Häutchen noch fest, die neue Oberfläche beweglich, und die Grenzlinie zwischen ihnen scharf gezeichnet. Die Stellung dieser Grenzlinie hatte sich nicht merklich verändert. 19 Stunden später war das alte Häutchen immer noch vorhanden, und die Grenzlinie so scharf, wie immer zuvor. Die neue Wasserfläche war jedoch nun von einem deutlich elastischen Häutchen bedeckt.

Der Versuch wurde zweimal mit einem Tropfen einer 5·3 %igen Lösung wiederholt, auch mit einem Tropfen einer 2·7 %igen Lösung. Diese Häutchen wurden unaufgerührt 89 Stunden lang stehen gelassen, und dann ein Teil von ihnen auf die oben geschilderte Weise entfernt. Das Ergebnis war dasselbe wie zuvor.

Es wurde wiederum ein Film hergestellt, und zwar durch Berühren der Oberfläche mit einem in eine 1·0 %ige Lösung eingetauchten Glasstab. Die Oberfläche wurde von unten her sorgfältig beobachtet, es liess sich jedoch auch nicht die Spur von einem Untersinken entdecken. Dann wurde die Schale fast vier Tage lang bedeckt stehen gelassen, nach Verlauf welcher Zeit die Oberfläche sich mit einem deutlich elastischen Häutchen bedeckt hatte. Ein Teil von diesem wurde nun mit

Hilfe von Filtrierpapier entfernt. Der Rand des alten Häutchens bewegte sich sofort ein kleines Stück nach der neuen Wasserfläche hin. Diese erste schnelle Bewegung hielt zwar sehr schnell an, wurde aber durch ein ganz langsames Ausbreiten des Häutchens über die Wasserfläche fortgesetzt, was etwa 24 Stunden währte. Nach Verlauf dieser Zeit war die neue Wasserfläche ganz klein geworden, aber trotzdem immer noch von dem alten Film durch eine wohldefinierte Grenzlinie scharf abgetrennt. Sie selber wurde jedoch nun von einem deutlich elastischen Häutchen bedeckt. Das alte Häutchen hatte sich also über einen Teil der neuen Wasserfläche ausgebreitet, und ein neues Häutchen war auf dem Reste derselben entstanden.

Es hatte auch kein plötzliches Ausbreiten des Films über die ganze Wasserfläche statt, wie es ja bei der ersten Bildung desselben der Fall ist.

10. Minimalgewicht auf die Flächeneinheit und minimale Dicke, bei denen noch ein festes Häutchen entsteht.

a. Bei Gelegenheit der Versuche mit den Trichtern, wie sie auf Seite 5—7 beschrieben wurden, war das Minimalgewicht auf die Flächeneinheit, das noch Oberflächenelastizität ergeben konnte, angenähert bestimmt worden. Dieses Gewicht liess sich schätzen nach dem Flächeninhalt der benutzten Oberfläche und der Tropfenzahl, wobei für das Gewicht jedes einzelnen Tropfens der Mittelwert aus dem Gewicht von 200 Tropfen in Rechnung gezogen wurde. Es wurden die folgenden Ergebnisse gefunden, alle ausgedrückt in Grammen, multipliziert mit 10^7:

5·3, 5·7, 4·6, 4·3, 5·5, 5·7, 7·4, 6·1, 4·5.

Der Mittelwert berechnet sich zu $5{\cdot}5 \,.\, 10^{-7}$ g.

b. Bei den ähnlichen Versuchen mit den Abdampfschalen wurden Lösungen verschiedener Konzentration auf Flächen von bekanntem Flächeninhalt gebracht und die Elastizität mit Korkteilchen nachgewiesen. Diese Methode ergab ein Minimum, das zwischen $3{\cdot}0 \,.\, 10^{-7}$ g und $5{\cdot}0 \,.\, 10^{-7}$ g lag, nämlich für das Gewicht auf den Quadratzentimeter, bei dem sich nach langem Stehen noch ein elastisches Häutchen ausbilden konnte.

c. Schätzungen nach den Versuchen mit den Magnetnadeln, wie sie auf Seite 12 beschrieben wurden, ergaben dasselbe.

Vielleicht kann $4 \,.\, 10^{-7}$ g als Näherungswert angenommen werden, der sich aus den obigen Schätzungen ergibt.

Es wurden zwei Dichtebestimmungen an festem Peptonpulver ausgeführt. Sie ergaben 1·33 und 1·35, im Mittel 1·34. Zusammen mit



dem Minimalgewicht für die Flächeneinheit haben wir nun genügend viele Anhaltspunkte zur Berechnung der Filmdicke, allerdings nur unter folgenden Voraussetzungen:

Erstens, dass alles, in dem verwandten Tropfen Peptonlösung enthaltene Pepton in der Oberfläche zurückblieb und zur Bildung des Häutchens verbraucht wurde.

Zweitens, dass das Filmmaterial die gleiche Dichte hat, wie das feste Pepton.

Unter diesen Voraussetzungen und unter Annahme von $4 . 10^{-7}$ g als Minimalgewicht auf den Quadratzentimeter erhalten wir $3 . 10^{-7}$ cm oder 3 $\mu\mu$ minimale Dicke.

Auf diese Schätzung ist jedoch aus drei Gründen kein rechter Verlass:

Erstens ist es nicht gerade wahrscheinlich, dass alles Pepton in der Oberfläche bleibt, um dort das Häutchen zu bilden. Wie schon früher gezeigt wurde, ist der Filmstoff vermutlich etwas löslich. So weit also dieser Grund in Betracht kommt, müsste die wirkliche minimale Dicke etwas kleiner als die oben berechnete sein.

Zweitens ist es, wie noch weiter unten ausgeführt werden wird, nicht sehr wahrscheinlich, dass das Material des Häutchens chemisch denselben Stoff darstellt, wie das Pepton, aus dem es entstanden. Es ist deshalb unzulässig, seine Dichte gleich der des Peptons anzunehmen.

Drittens können wir, selbst wenn die beiden Stoffe chemisch gleich wären, nicht ohne weiteres annehmen, dass ihre Dichte in einem Häutchen von so ausserordentlicher Dünne die gleiche wäre, wie bei dem gewöhnlichen festen Stoffe. Die Dicke, wie wir sie oben berechnet haben, ist nur etwa $^1/_7$ der von Quincke[1]) berechneten Dicke der Kapillarschicht. Sie ist nur etwa vier- oder fünfmal so gross, wie der wahrscheinliche Molekulardurchmesser des Peptons, wobei dessen mittleres Molekulargewicht zu 431, dem Mittelwerte von Siegfrieds sechs Peptonen angenommen wird (vgl. die Messungen gleicher Art von Devaux[2]). Für eine solche Dicke ist es durchaus nicht unwahrscheinlich, dass Kohäsion und Dichte merklich verschieden von denen der gewöhnlichen festen Körper sind. Die Dichte eines solchen Häutchens kann ferner, da es ja auf Wasser aufliegt, natürlich durch die Kapillarkräfte des Wassers beeinflusst sein.

---

[1]) Pogg. Ann. **137,** 402 (1869).
[2]) Loc. cit.

Diese Erwägungen lassen erkennen, dass die Berechnungen für die Häutchendicke nach der obigen Methode auf Genauigkeit keinen Anspruch erheben können. Immerhin ist es interessant, zu erfahren, dass Devaux[1]) diese Methode zur Berechnung der Dicke von Häutchen aus einer Anzahl verschiedener Stoffe angewandt hat und dabei Ergebnisse erhielt, die oft ganz gut mit dem berechneten Molekulardurchmesser übereinstimmen. Nirgendwo sind die Zahlen kleiner, als dieser Durchmesser. Sie schwanken zwischen dem Ein- und Zehnfachen seines Wertes. Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass die Methode, wenn sie auch logisch nicht frei von Einwänden ist, nichtsdestoweniger doch dem richtigen Werte nahe kommt.

11. Es wurde eine weitere Versuchsreihe durchgeführt, die, was das Minimalgewicht für die Flächeneinheit anbetrifft, auf ähnliche Schlüsse hinleitete. Die Versuche wurden zum Zweck der Messung von Änderungen der Oberflächenzähigkeit mit der Filmdicke über ein erkleckliches Gebiet hin unternommen.

Agnes Pockels[2]) hatte eine Versuchsreihe über die minimale Dicke von Ölhäutchen angestellt. Sie stellte sehr verdünnte Lösungen verschiedener Öle in Benzin her und brachte diese allmählich auf eine reine Wasserfläche. Das Benzin verdampfte, wobei das Ölhäutchen auf dem Wasser zurückblieb. Sie fand, dass Öl sich so allmählich auf die Oberfläche bringen liess, ohne dass vorerst eine Abnahme der Oberflächenspannung statthatte. Es war ein gewisses Minimalgewicht auf den Quadratzentimeter erforderlich, bis der Einfluss auf die Oberflächenspannung begann. Von diesem Punkte an nahm die Verminderung der Oberflächenspannung bis zu einem gewissen Werte proportional dem Gewicht auf den Quadratzentimeter zu. Über diesen Punkt hinaus hatte eine Vermehrung der Schichtdicke nur mehr einen sehr geringen Einfluss auf die Oberflächenspannung. Die nebenstehende Fig. 4 zeigt das allgemeine Aussehen der Kurve.

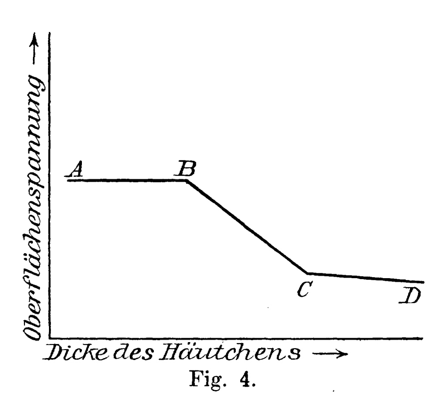


Fig. 4.

Rayleigh[3]) und Röntgen[4]) fanden auch, dass ein gewisses Minimal-

[1]) Loc. cit. [2]) Nature **48,** 152 (1893).
[3]) Phil. Mag. (5) **48,** 331 (1899). [4]) Wied. Ann. **41,** 321 (1890).

gewicht erforderlich ist, bis der Einfluss auf die Oberflächenspannung beginnt.

Devaux[1]) liess Tropfen verschiedener Lösungen sich auf der Wasserfläche ausbreiten. Er fand, dass sie sich freiwillig bis zu einem gewissen wohldefinierten Grenzflächeninhalte ausdehnen und dann anhalten. Bei dieser Grenzfläche war das Häutchen noch etwas elastisch. Aber wenn dieser Flächeninhalt durch irgendwelche mechanische Mittel auch nur ein wenig vergrössert wurde, so wurde plötzlich die Oberfläche beweglich. Die Elastizität liess sich durch Wiederzusammendrängen der Oberfläche wiederherstellen. Seine Schlussfolgerung war nun die, dass dann ein plötzlicher Übergang des festen Häutchens in etwas, was gasförmiges Häutchen genannt werden könnte, statthabe, ohne dass es durch einen der flüssigen Formart entsprechenden Zustand hindurchginge. Gemäss der analogen Erklärung würde der Punkt B in Agnes Pockels Kurve dem Übergang des gasförmigen in das feste Häutchen entsprechen, und der Punkt C einer Filmdicke, die gleich der der Kapillarschicht ist.

Im Lichte dieser Tatsachen war es wünschenswert, festzustellen, ob im Falle des Peptonhäutchens solch ein plötzlicher Übergang von „nicht zähe" in „zähe" statthabe. Die oben beschriebenen Versuche verdeutlichen es, dass bei der ursprünglichen allmählichen Entstehung eines schwachen Häutchens ein solcher Übergang nicht vorhanden ist. Immerhin könnte doch noch ein plötzlicher Übergang von einem Häutchen, das noch zu dünn ist, um Zähigkeit erkennen zu lassen, zu einem solchen bestehen, das die zum Aufweisen der Oberflächenzähigkeit genügende Dicke besitzt. Schütt[2]) hatte einen plötzlichen Übergang in der Festigkeit bei Lösungen gefunden, die nach der andern Methode Films ergaben.

Um genauere Auskunft über diesen Punkt zu erhalten, als durch die bereits beschriebenen Versuche vermittelt wurde, wurden Messungen der Oberflächenzähigkeit nach der S. 18—21 beschriebenen Methode ausgeführt.

Der gesamte Flächeninhalt der Wasserfläche in der Schale betrug 181·46 qcm. Derjenige der Scheibe war 78·54 qcm, so dass eine freie Wasserfläche von 102·92 qcm in Form eines engen Ringes übrigblieb. Das Gewicht der Tropfen wurde in jedem Falle durch Wägen der Tropfflasche vor und nach dem der Entnahme der Tropfen aus derselben festgestellt. Die zweiten Messungen wurden 20 bis 30 Minuten nach der ersten ausgeführt.

[1]) Loc. cit. [2]) Loc cit.

Tabelle 4.

Stärke der Lösung in %	Wasser			Wasser + Pepton			Anzahl der Tropfen Lösung	g pro qcm . 10^{-7}	Wachstum des Dekrements	Zähigkeit Wasser = 1	Dicke in mm . 10^{-6} = $\mu\mu$
	I	II	Mittelwert	I	II	Mittelwert					
0·023	0·2727	0·2714	0·2720	0·2725	0·2701	0·2713	2	1·23	— 0·0007	0·997	0·92
0·023	0·2649	0·2641	0·2645	0·2635	0·2641	0·2638	2	1·66	— 0·0007	0·997	1·24
0·046	0·2727	0·2710	0·2718	0·2704	0·2703	0·2703	2	3·91	— 0·0015	0·992	2·92
0·092	0·2753	0·2763	0·2758	0·2757	0·2769	0·2764	2	5·49	+ 0·0006	1·002	4·10
0·092	0·2743	0·2742	0·2742	0·2745	0·2733	0·2737	2	6·48	— 0·0005	0·998	4·84
0·123	0·2724	0·2714	0·2719	0·2725	0·2740*	0·2732	2	6·36	+ 0·0013	1·005	4·76
0·123	0·2768	0·2748	0·2758	0·2772	0·2848	0·2810	2	9·20	+ 0·0052	1·019	6·87
0·184	0·2767	0·2754	0·2760	0·3782	0·3854	0·3818	2	12·75	+ 0·1058	1·383	9·51
0·184	0·2787	0·2774	0·2780	0·3948	0·4379	0·4163	2	13·03	+ 0·1383	1·496	9·72
0·368	0·2725	0·2717	0·2721	0·5886	0·5626	0·5756	2	17·88	+ 0·3035	2·213	13·64
0·123	0·2751	0·2748	0·2749	0·2758	0·2856	0·2807	1	4·46	+ 0·0058	1·024	3·33
0·123	0·2783	0·2777	0·2780	0·2861	0·2919	0·2890	1	4·63	+ 0·0110	1·040	3·46
0·184	0·2750	0·2766	0·2758	0·3887	0·3888	0·3887	1	6·83	+ 0·1129	1·409	5·10
0·02	0·2840	0·2838	0·2839	0·2857		0·2857	2	1·53	+ 0·0018	1·007	1·14
0·02	0·2851	0·2829	0·2840	0·2823	0·2811	0·2817	2	1·69	— 0·0023	0·992	1·26
0·04	0·2728	0·2703	0·2718	0·2716	0·2669	0·2692	2	2·72	— 0·0026	0·990	2·03
0·04	0·2716	0·2710	0·2713	0·2696	0·2676	0·2686	2	2·84	— 0·0027	0·990	2·12
0·04	0·2679	0·2699	0·2689	0·2720	0·2759	0·2739	2	3·00	+ 0·0050	1·022	2·24
0·08	0·2743	0·2717	0·2730	0·2874	0·2942	0·2908	2	5·77	+ 0·0178	1·065	4·31

Die nebenstehende Tabelle 4 zeigt die so gewonnenen Ergebnisse. Die Zahlen der 9. Spalte wurden durch Multiplizieren des verwandten Gewichts mit dem Prozentgehalt der Lösung und Dividieren mit 102·92, dem Flächeninhalte der freien Wasserfläche, erhalten. Die Zahlen in Spalte 10 entstanden durch Dividieren des Gewichts auf den Quadratzentimeter mit der Dichte. Die hierin enthaltenen Voraussetzungen sind schon Seite 31 diskutiert worden. Die Zahlen derselben Wagerechten sind glatt untereinander vergleichbar und zeigen den Einfluss des Häutchens auf das logarithmische Dekrement. Diese Zahlen lassen sich als ein Mass der relativen Oberflächenzähigkeit mit und ohne Peptonhäutchen auffassen[1]).

Es mögen nun noch zwei Schlussfolgerungen aus diesen Versuchsreihen gezogen werden.

Erstens zeigte jede dieser drei Versuchsreihen einen plötzlichen Übergang. Bis zu einer gewissen Dicke hin wird kein messbarer Einfluss auf die Oberflächenzähigkeit ausgeübt. Von diesem Punkte an wächst die Oberflächenzähigkeit schnell gleichsinnig mit der Dicke. Für die drei Reihen sind die auf diesen Punkt fallenden Gewichte pro Quadratzentimeter 6·36, 4·46 und 3·00. Der Mittelwert ist 4·61, was mit den früher gewonnenen Ergebnissen übereinstimmt. Devaux fand für Albumin eine minimale Dicke von $3{\cdot}0 \,.\, 10^{-6}$ bis $8{\cdot}0 \,.\, 10^{-6}$ mm. Der sich aus diesen Versuchen berechnende Mittelwert ist $3{\cdot}44 \,.\, 10^{-6}$ mm, während die drei Einzelwerte 4·76, 3·33 und 2·24 sind.

Zweitens lassen die Versuche vermuten, dass nach einigem Stehen der Lösungen eine chemische Umsetzung beginnt, welche die häutchenbildende Kraft steigert. Die in der dritten Spalte in der Tabelle aufgeführten Lösungen hatten etwa zweimal solange gestanden, wie die in der ersten Reihe. Die zum Hervorrufen der Zähigkeit nötige Dicke war aber nur halb so gross, wie in dem Falle der ersten Reihe, was einen deutlichen Zuwachs der häutchenbildenden Kraft erkennen lässt. Nach Beendigung der ersten Versuchsreihe wurde bemerkt, dass die verdünnten Lösungen dieser Reihe etwas milchig wurden, sie rochen aber noch nicht verdorben. In dem Verdacht, dass dieses die Fähigkeit des Häutchenbildens beeinflussen möchte, wurde die 0·092 %ige Lösung nochmals untersucht. Als frische Lösung hatte sie zu Anfang kein Häutchen zu bilden vermocht. Die Probe zum Schluss, bei der zwei

[1]) Anmerkung zu Tabelle 4. Spätere Ablesungen ergaben einen weitern Zuwachs, was beweist, dass der Zuwachs nicht nur ein Versuchsfehler war.

Tropfen der Lösung verwandt wurden, ergab eine relative Zähigkeit von 1·120.

Beim Verdünnen konzentrierter Peptonlösungen, zur Herstellung der Reihe von Lösungen, pflegt eine geringe Trübung aufzutreten, die sich nach einiger Zeit auf dem Boden des Gefässes absetzt. Die Fähigkeit, Häutchen zu bilden, ist jedoch nicht von der Gegenwart dieser Trübung abhängig. Völlig klar filtrierte Lösungen ergaben feste elastische Films.

12. Es wurden Anstrengungen gemacht, nach der von Schütt[1]) benutzten Methode absolute Messungen der Festigkeit der Häutchen auszuführen. Die Ergebnisse sind jedoch bisher nicht befriedigend ausgefallen. Bei diesen Messungen steht man mechanischen Schwierigkeiten gegenüber, die noch nicht überwunden wurden. Die bisherigen Versuche scheinen aber darauf hinzuweisen, dass die Films sich eher wie ausserordentlich zähe Flüssigkeiten betragen, als wie wirkliche feste Körper, z. B. etwa so wie Klebwachs sich verhält, oder Glas in so ausserordentlich dünner Schicht sich vermutlich verhalten würde. In der vorliegenden Arbeit sind die Häutchen wiederholt als „fest" bezeichnet worden. Sie sind dies auch sicherlich im gewöhnlichen Sinne des Wortes, in dem sich kein scharfer Unterschied zwischen festem Körper und Flüssigkeit findet, wenigstens nicht für unkristallinische Substanzen.

13. Beim Wägen der Tropfen von den verschiedenen Lösungen wurde es bemerkt, dass das Gewicht der Tropfen mit zunehmender Konzentration abnimmt, obwohl ja die Dichte mit der Konzentration gleichsinnig zunimmt. Die Ursache hierfür ist natürlich die mit wachsender Konzentration abnehmende Oberflächenspannung. Die folgenden rohen Messungen sind auf etwa 2 oder 3 % genau. Die Gewichte sind Mittelwerte aus zwei Wägungen von je 200 Tropfen.

Tabelle 5.

Konzentration der Lösung	Gewicht eines Tropfens
2·47 %	0·0262 g
1·23	0·0274
0·62	0·0283
0·31	0·0288
0·15	0·0307

Die Oberflächenspannung von Peptonlösungen und auch von Wasserflächen, die mit Pepton verunreinigt wurden, wird später untersucht werden.

[1]) Loc. cit.

14. Ursachen für unregelmässige Ergebnisse bei der Arbeit mit nach Devaux hergestellten festen Häutchen.

Es gibt verschiedene Ursachen, die es erschweren, mit den nach dieser Methode hergestellten Häutchen übereinstimmende Ergebnisse zu gewinnen.

1. Der Stoff, aus dem die Häutchen von Pepsin-fibrin-pepton und wahrscheinlich auch die von Pepton gebildeten Häutchen bestehen, ist etwas in Wasser löslich. Dies bewirkt eine Neigung des Films, mit der Zeit schwächer zu werden, bis das Wasser in seiner Umgebung gesättigt ist. Diese Neigung, der sich die normale Tendenz überlagert, mit der Zeit fester zu werden, bewirkt in vielen Fällen zuerst ein Anwachsen der Festigkeit, dann einen Abfall bis zu einem Minimum, dem ein langes allmähliches Wiederansteigen folgt. Diese Tatsachen müssen wohl im Auge behalten werden, bevor man entscheidet, dass zwei anscheinend parallele Versuche wirklich vergleichbar sind. Dafür dass zwei Versuche vergleichbar werden, ist es wesentlich, dass die Löslichkeitsbedingungen bei beiden die gleichen sind, und dass die Prüfungen bei beiden in gleichen Zeiträumen nach der Bildung der Häutchen vorgenommen werden.

2. Wenn man nicht das unregelmässige Hinaufklettern der Häutchen an den feuchten Gefässwandungen verhindert, sind ungleiche Ergebnisse unvermeidlich (siehe Seite 5—10).

3. Temperaturschwankungen bedingen eine deutliche Änderung der Festigkeit von Häutchen.

4. Ganz geringfügige Verunreinigungen der Wasserfläche verursachen oft deutliche Unterschiede des Flächenraums, über den der Film sich freiwillig ausbreitet. Der Grund hierfür ist einfach genug. Die Kraft, die die Ausbreitung bedingt, ist das Überwiegen der Oberflächenspannung Wasser—Luft über die Resultante der beiden Oberflächenspannungen Lösung—Luft und Lösung—Wasser. Wenn nun eine kleine Verunreinigung vorhanden ist, die die Oberflächenspannung des Wassers vermindert, so wird sie dann durch das Ausbreiten des Häutchens schnell auf einen kleinern Raum zusammengedrängt, und so ihre Wirkung auf die Oberflächenspannung des Wassers entsprechend vergrössert. Dies zwingt den Film, ein Gleichgewicht mit einem kleinern Flächeninhalte einzustellen, als er es sonst getan haben würde. Diese Wirkung lässt sich sehr leicht durch den Versuch zeigen.

5. Bei den gewöhnlichen Versuchsbedingungen entstehen grosse Schwankungen in der Gestalt der verschiedenen Tropfen derselben



Lösung aus derselben Pipette. Dieser Unterschied muss im Auge behalten werden, wenn man vergleichbare Ergebnisse gewinnen will.

6. Bei gewissen Versuchsbedingungen sinkt ein Teil der eingebrachten Lösung unter die Oberfläche herab, anstatt sich völlig auf ihr auszubreiten. Dies kann besonders leicht bei starken Lösungen vorkommen, die beträchtlich schwerer als Wasser sind; aber auch, wenn die Tropfen aus einiger Entfernung auf die Oberfläche herabfallen; oder auch, wenn bereits ein Film vorhanden ist, der der Ausbreitung des neuen Tropfens Widerstand leistet; oder auch, wenn die Neigung, sich auszubreiten, durch eine Verunreinigung der Oberfläche eingeschränkt wurde.

7. Es muss dafür Sorge getragen werden, dass die Oberfläche sich in einem Zustande völliger Ruhe befindet, bevor die Lösung eingebracht wird. In einer kreisrunden Abdampfschale bleiben die Wasserwellen manchmal eine halbe Stunde lang, bis sie sich beruhigen. Naturgemäss neigen sie dazu, den Film zu zerbrechen und abweichende Resultate zu ergeben.

8. Allmähliches Verderben einer Lösung während einer Versuchsreihe ist oft die Ursache schlechter Ergebnisse. Die chemische Veränderung setzt schon vor dem Auftreten des fauligen Geruches ein und scheint, wenigstens eine Zeitlang, die Fähigkeit des Häutchenbildens zu erhöhen.

III. Die Ursache für die Bildung fester Häutchen.

Wie schon oben geschildert wurde, gibt es zwei verschiedene Methoden, aus einer gegebenen Substanz feste Häutchen herzustellen.

Erstens, wenn eine Lösung der Substanz stehen gelassen wird, so bildet sich allmählich auf ihrer Oberfläche ein festes Häutchen aus.

Zweitens, wenn ein Tropfen der Lösung auf Wasser aufgetropft wird, breitet er sich auf dessen Oberfläche aus und bildet ein festes Häutchen.

Diese zwei Erscheinungen sind eng miteinander verknüpft. Die beiden Films sind zweifellos gleicher Natur, und eine Erklärung, die nicht beiden Rechnung trägt, kann nicht erschöpfend sein.

Der Vollständigkeit wegen mögen fünf Hypothesen zur Erklärung der Häutchen angeführt werden.

1. Die Hypothese, dass die Häutchen von einer Oxydation herrühren. Diese gilt zweifellos für die festen Häutchen, die sich auf der Oberfläche gewisser geschmolzener Metalle bilden, wie etwa Blei oder Zinkamalgam. In ihrer Anwendung auf den vorliegenden Fall ist diese

Hypothese schon ausreichend auf den Seiten 26—29 diskutiert worden. Zur Erklärung der eben untersuchten organischen Films ist sie unhaltbar.

2. Marangoni[1]) war der Meinung, dass die Erscheinung der Oberflächenzähigkeit sich ohne die Annahme von dem Vorhandensein eines wirklichen festen Häutchens erklären lasse. Er betrachtete sie als eine Wirkung der Oberflächenspannung, die von einer die Oberflächenspannung erniedrigenden Verunreinigung der Oberfläche herrühre, aber nicht notwendig ein festes Häutchen zu bilden brauche.

Wenn ein fester Körper in einer solchen verunreinigten Oberfläche bewegt wird, so strebt die Konzentration der Verunreinigung danach, sich in der Umgebung des Körpers zu vergrössern, wodurch sich an dieser Stelle ihre erniedrigende Wirkung auf die Oberflächenspannung steigert. Die von dem Fremdkörper entferntere Oberfläche wird im Gegensatz hierzu teilweise von der Unreinigkeit gesäubert, wodurch ihre Oberflächenspannung entsprechend zunimmt. Die Resultante dieser beiden Änderungen der Oberflächenspannung würde eine Kraft darstellen, die bestrebt ist, den Fremdkörper nach seiner frühern Lage zurückzutreiben.

Es ist ganz deutlich, dass auf diese Weise eine Kraft entstehen muss, die die Bewegung eines Körpers in einer so verunreinigten Oberfläche zu verlangsamen bestrebt ist. Ebenso klar ist es jedoch, dass dies allein keine zureichende Erklärung für die von uns untersuchten festen Häutchen ist. Wenn die Verunreinigung leicht über die Oberfläche hinfliessen könnte, so würde die ungleiche Oberflächenspannung ein rasches Strömen rings um den Körper verursachen, das von den Stellen geringerer zu deren grösserer Konzentration eintreten müsste. Auf diese Weise würde die verlangsamende Kraft fast ebenso schnell entfernt, wie gebildet werden. Die Hypothese kann eine geringe Verzögerung in der Bewegung eines Körpers erklären, ist jedoch ausser Stande, das beobachtete Bremsen einer bedeutenden treibenden Kraft zu erklären, das Stunden, ja Tage lang anhält.

Um solche Beobachtungen nach Marangonis Hypothese erklären zu können, müsste man die Annahme machen, dass die Unreinigkeiten sich auf der Oberfläche — wenn überhaupt — nur mit sehr grosser innern Reibung bewegen; in andern Worten, dass ein wirkliches Häutchen vorhanden ist, das aus einem festen oder sehr zähen Stoffe besteht.

Dieses wird durch die Tatsache verdeutlicht, dass wir viele Stoffe kennen, die zwar die Oberflächenspannung von Wasser erniedrigen, aber kein Wachstum seiner Oberflächenzähigkeit bedingen. Äther z. B. er-

---

[1]) Loc. cit.

niedrigt die Oberflächenspannung des Wassers deutlich. Wenn nun Marangonis Hypothese allein eine zureichende Erklärung der Oberflächenzähigkeit wäre, so müsste Äther ein wohldefiniertes festes Häutchen auf Wasser bilden. Er übt jedoch keineswegs eine solche Wirkung aus, sondern lässt die Oberfläche sehr beweglich. Der Grund hierfür ist der, dass er leicht über die Oberfläche hinfliessen kann.

Es ist klar, dass Marangonis Hypothese nicht die Notwendigkeit der Annahme des wirklichen Vorhandenseins fester Häutchen ausschliesst. Im Gegenteil macht sie diese Annahme zur Erklärung der Tatsachen nötig. Die Ursache der festen Häutchen bleibt deshalb immer noch zu erklären. Marangoni selber kam bei seiner spätern Arbeit über Saponinfilms zu der Überzeugung, dass sich wirklich eine „feste Haut" gebildet hätte.

Ferner bietet Marangonis Hypothese natürlich keine Erklärung für die festen Stoffe, die Ramsden[1]) und andere durch Schütteln aus Lösungen abschieden.

3. Die folgende Hypothese wurde für eine mögliche Erklärung der nach Devaux hergestellten Häutchen gehalten.

Es sei eine wässerige Lösung zweier Substanzen A und B gegeben. A möge in Wasser sehr löslich sein, B viel weniger, aber durch die Gegenwart von A in grossen Mengen in Lösung gehalten werden. Wenn nun eine solche Lösung eine geringere Oberflächenspannung als Wasser hätte, müsste sie sich auf einer Wasserfläche ausbreiten. Unmittelbar nach dem Ausbreiten würde der Stoff A in das Wasser zu diffundieren beginnen, wodurch sich seine Konzentration in der Oberfläche vermindern würde. So würde sich aber auch seine Fähigkeit B in Lösung zu halten vermindern, und zwar zuerst schnell, dann langsam. Der Stoff B scheidet sich deshalb als feste Haut aus, die zuerst schnell entsteht und dann langsam mit der Zeit an Festigkeit gewinnt.

Das Folgende bietet einen Fall, auf den diese Erklärung sich ersichtlich anwenden lässt. Kampfer löst sich leicht in Alkohol und Wasser, aber viel weniger leicht in reinem Wasser. Ein Tropfen der alkoholischen Lösung breitet sich auf Wasser aus, wobei eine sichtbare, feste Kampferhaut zurückbleibt. Sehr bald jedoch löst sich der Kampfer auf, und der Film verschwindet.

Die eben betrachtete Hypothese erklärt diese Erscheinungen vollständig. Die Tatsache, dass gewöhnliches Pepton vermutlich eher eine komplexe Mischung verschiedener chemischer Verbindungen darstellt, als ein einfaches chemisches Individuum, lässt eine solche Erklärung

[1]) Loc. cit.



auf den ersten Blick plausibel erscheinen. Zur Prüfung dieser Hypothese wurden die auf Seite 21—24 beschriebenen Versuche ausgeführt. Zwei Peptone, die wohldefinierte reine chemische Verbindungen waren, ergaben die gewöhnlichen elastischen Häutchen. Die Bildung solcher Häutchen ist deshalb deutlich nicht von der komplexen Natur des verwandten Stoffs abhängig.

4. In seiner berühmten Abhandlung: „Über das Gleichgewicht heterogener Substanzen" (1876), leitete Gibbs[1]) das Prinzip ab, dass ein gelöster Stoff, der die Oberflächenspannung seines Lösungsmittels vermindert, das Bestreben hat, sich in der Oberfläche anzusammeln. So neigt die Konzentration der Oberflächenschicht dazu, grösser zu werden, als die der Lösung im Innern. Ein solcher Vorgang würde ersichtlich nicht unbegrenzt fortschreiten. Er strebt einem Gleichgewichte zwischen der Oberflächenspannung, die den gelösten Stoff auf die Oberfläche ziehen will, und dem osmotischen Drucke zu, der bestrebt ist, ihn gleichförmig durch das gesamte Lösungsmittel zu verteilen. Unter den gegebenen Umständen würde aber ein Gleichgewicht ein bestimmtes Verhältnis zwischen der Konzentration in der Oberflächenschicht und der im Innern der Lösung bedeuten.

Im Jahre 1894 sprach Ramsden[2]) bei Gelegenheit der Diskussion der Ursache seiner „mechanischen Koagulation" von Albumin die Vermutung aus, dass die Erscheinung von innern Molekularumlagerungen herrühre. In seinem Referat der Ramsdenschen Arbeit sprach sich Ostwald[3]) dafür aus, dass es sich wahrscheinlicher um ein rein physikalisches Gleichgewicht nach Gibbs' oben ausgeführtem Prinzip handle. In seiner spätern Arbeit vom Jahre 1903 nimmt Ramsden[4]) diese Erklärung an.

Es steht ausser Frage, dass dieses Prinzip richtig ist und mit der Erscheinung der festen Häutchen zu tun hat. Immerhin bestehen doch noch verschiedene Gründe für die Behauptung, dass es für sich allein nicht imstande ist, die zureichende Erklärung für die an den behandelten Häutchen beobachteten Erscheinungen zu geben.

Diese Gründe mögen aufgeführt werden wie folgt:

Erstens. Das Ausscheiden der festen Phase auf der Oberfläche einer ausserordentlich verdünnten Lösung lässt sich auf dem Boden dieser Hypothese allein nur schwer erklären. Die einzig mögliche Erklärung würde sein, dass die Oberflächenkonzentration — die im Verein mit der Oberflächenspannung mit der Konzentration im Innern der Lö-

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.
[3]) Diese Zeitschr. **15,** 703 Ref. (1894). [4]) Loc. cit.

sung im Gleichgewichte steht — grösser ist als die Sättigungskonzentration. Nur unter Erfüllung dieser Bedingung könnte die feste Phase sich in der Oberfläche ausscheiden. Diese Bedingung wird jedoch etwas unwahrscheinlich, wenn man sie auf so ausserordentlich verdünnte Lösungen anwendet, wie sie in gewissen Fällen noch feste Films zu bilden vermögen.

Im Falle des Pepsin-fibrin-peptons-α lässt sich ein deutlich elastisches Häutchen noch aus Lösungen erhalten, die weniger als ein Zehntausendstel der zur Sättigung notwendigen Menge enthalten[1]). In diesem Falle muss das Verhältnis zwischen der Konzentration in der Oberfläche und der im Innern gemäss der Hypothese zum mindesten 10000 zu 1 betragen. Wenn wir das Molargewicht der Verbindung zu 514 annehmen[2]), so würde die molare Konzentration der Lösung etwa 0·0001 Mol im Liter sein. Wenn das Gesetz des osmotischen Druckes verdünnter Lösungen in diesem Falle gültig ist, so würde der osmotische Druck im Innern der Lösung etwa 0·002 Atmosphäre betragen. Der osmotische Druck der gesättigten Lösung müsste mindestens 10000mal so gross sein, also 20 Atmosphären betragen. Der Unterschied zwischen diesen beiden Drucken, praktisch 20 Atmosphären oder 20000000 Dynen, würde den omotischen Druck darstellen, mit dem der gelöste Stoff aus der Oberflächenschicht wegzudiffundieren sucht.

Die gesamte Oberflächenenergie von reinem Wasser ist aber nur 81 Erg für den Quadratzentimeter. Der Intensitätsfaktor dieser Energie ist 81 Dynen auf den Zentimeter. Es ist schwer glaublich, dass dieser im Gleichgewichte mit einem osmotischen Drucke von 20000000 Dynen auf den Quadratzentimeter stehen soll.

Es liessen sich noch andere Fälle anführen, bei denen das Missverhältnis noch krasser erscheint, als im vorliegenden Falle[3]).

Es ist nicht anzunehmen, dass die obige Rechnung auch nur näherungsweise richtig ist[4]). Jedenfalls lässt sie es aber wahrscheinlich

---

[1]) Eine gesättigte Lösung enthält mindestens 59% an Substanz. Beim Versuche 9a, Seite 30, wurde ein festes Häutchen mit einer nur 0·0059 %igen Lösung erhalten.

[2]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **38**, 293.

[3]) Ramsden (Proc. Roy. Soc. **72**, 158) erhielt in gewissen Fällen feste Häutchen mit Lösungen, die nur ein Millionstel der Menge an festem Stoff enthielten, die zur Sättigung erforderlich gewesen wäre. Die obige Rechnung wurde für eine etwa hundertmal konzentriertere Lösung durchgeführt.

[4]) In dieser Verbindung wird eine Beziehung zu einer Arbeit von Clara Benson von Interesse sein, die einen Fall behandelt, der sich zweifellos durch die in Frage stehende Hypothese erklären lässt (Journ. Phys. Chem. **7**, 532. 1903). Sie

werden, dass die zwei Kräfte, die nach der Hypothese ein Gleichgewicht einstellen müssten, sich in ganz verschiedenen Grössenordnungen befinden. Ferner lässt sie die Vermutung aufsteigen, dass auf der Oberfläche einer verdünnten Peptonlösung ein festes Häutchen sich ausscheidet, lange bevor die Oberflächenschicht die Konzentration gesättigter Peptonlösungen erreichen kann.

Zweitens. Die Hypothese erklärt nicht zureichend die allmählichen Änderungen in der Festigkeit von Pepton- und andern Films, die nach Devaux' Methode hergestellt wurden. Wenn unter den richtigen Versuchsbedingungen eine kleine Menge Peptonlösung auf eine Wasserfläche aufgetropft wird, so entsteht ein Häutchen, dessen Festigkeit mit der Zeit zunimmt. Wahrscheinlich in diesem Falle, sicher bei Pepsin-fibrin-pepton-α-Lösung, wächst die Festigkeit bis zu einem Maximum, nimmt dann bis zu einem Minimum ab und nimmt dann von neuem lange Zeit zu.

Nach der Hypothese müsste nach der ersten Bildung des Films die Oberflächenkonzentration notwendig zu gross sein, als dass sie mit dem reinen Wasser darunter im Gleichgewicht stehen könnte. Ein Teil des Peptons würde notwendig in das Wasser diffundieren müssen, und so würde die Festigkeit des Häutchens abnehmen, statt zu wachsen.

Das einzige Schlupfloch aus dieser Schlussfolge ist die Annahme, dass in dem Augenblicke, wo der Tropfen das Wasser berührt, nur ein Teil von ihm sich auf der Oberfläche des Wassers ausbreitet, dass der andere Teil untersinkt und durch Diffundieren nach oben später die Zunahme der Filmfestigkeit bedingt. Versuche zur Untersuchung dieses Punktes wurden auf S. 24—26 beschrieben. Sie machen diese Erklärung vom Festerwerden der Häutchen äusserst unwahrscheinlich, wenn nicht sogar unmöglich. Weiterhin könnte so, wenn auch keine experimentellen Gründe widersprächen, noch immer kaum die Abnahme bis zum

---

mass mit Hilfe der Tropfenmethode die Oberflächenspannung einer Lösung von Amylalkohol und dann die der durch Kondensation der von dieser Lösung ausgehenden Dämpfe erhaltenen Flüssigkeit. Aus diesen Zahlen und Ducleaux' Tafel über die Oberflächenspannung von Amylalkohollösungen (Ann. Chim. Phys. (5) **13**, 76) berechnete sie die Differenz der Konzentrationen in der Oberfläche und im Innern der Amylalkohollösung. Ihre vier Messungen weichen voneinander mehr ab, als ihr Mittelwert sich von dem nach obiger Methode berechneten theoretischen Werte unterscheidet.

Liveing benutzte dasselbe Prinzip (Proc. Camb. Phil. Soc. **6**, 66. 1889) zu einer Berechnung der von der Oberflächenspannung herrührenden Sauerstoffkonzentration in der Oberflächenschicht. Er erhielt Werte, die seiner Meinung nach sich in der richtigen Grössenordnung befanden.

Minimum — das dem ersten Anwachsen folgt, und seinerseits wieder von einem erneuten Zunehmen gefolgt ist — erklärt werden.

Drittens. Ramsden[1]) hat gezeigt, dass aus Lösungen vieler komplexer organischer Verbindungen durch Schütteln mit Luft ein fester Körper sich abscheiden lässt. Einige dieser Abscheidungen lösen sich leicht beim Stehen wieder auf; andere lösen sich dagegen nur langsam wieder. Noch andere, wie z. B. die von Albumin gebildeten, sind praktisch unlöslich. Zum mindesten in diesem letztern Falle kann der ausgeschiedene Körper nicht chemisch dieselbe Substanz darstellen, die zum Herstellen der ursprünglichen Lösung verwandt wurde, da ja die eine leicht löslich in Wasser ist, während dies von der andern nicht gilt. Die Hypothese, die wir soeben diskutieren, nimmt an, dass das Material in der Oberfläche dasselbe ist, wie in den andern Teilen der Lösung. Nur in der Konzentration sollen sie unterschiedlich sein. Aus diesem Grunde kann die Hypothese nicht die Entstehung dieser unlöslichen Substanz erklären, und es besteht doch kaum ein Zweifel, dass diese nichts anderes als angesammelter Stoff der festen Häutchen ist.

Wie schon weiter oben festgestellt wurde, ist es ganz klar, dass das Prinzip der Konzentration des gelösten Stoffs in der Oberfläche lebenskräftig ist und mit den Erscheinungen der festen Häutchen zu tun hat. Nach den oben aufgeführten Gründen erscheint es aber gleich gut nachgewiesen zu sein, dass dieses Prinzip für sich nicht zureichend zur Erklärung dieser Erscheinungen ist.

5. Nachdem nun nachgewiesen wurde, dass die vier andern Hypothesen unzureichend sind, bleibt noch übrig, die fünfte zu diskutieren, die im Verein mit der vierten eine zureichende vernunftgemässe Erklärung der Erscheinungen dieser organischen festen Häutchen zu geben scheint, soweit sie zur Zeit bekannt sind.

In seiner oben erwähnten Arbeit stellte Gibbs noch ein anderes Prinzip auf, das folgendermassen beschrieben werden mag:

Wenn die Stoffe einer Lösung fähig sind, eine chemische Umsetzung zu bewirken, die die Oberflächenspannung erniedrigen würde, so liegt eine Neigung zum Statthaben dieser Umsetzung vor. Aus dem vorher aufgestellten Prinzip folgt nun, dass das Produkt oder die Produkte, welche die Oberflächenspannung erniedrigen, die Neigung aufweisen würden, sich in der Oberflächenschicht mehr zu konzentrieren, als im Innern[2]). Ein solches Produkt der chemischen Umsetzung kann

---

[1]) Loc. cit.

[2]) J. J. Thomson beschäftigt sich in seinen „Applications of Dynamics to Physics and Chemistry", S. 277, mit diesem Prinzip einer chemischen Umsetzung, die

je nach den Versuchsbedingungen fest oder flüssig auftreten. Auch kann es löslich oder unlöslich sein. Wenn es gerade ein unlöslicher fester Körper wäre, würde es ein festes Häutchen bilden[1]). Wenn es ein etwas löslicher fester Körper wäre, so würden die beiden Prozesse seiner Entstehung in der Oberfläche und seiner Diffusion in das Lösungsmittel gleichzeitig verlaufen. Wenn die chemische Umsetzung irreversibel wäre, so würde das Gleichgewicht erreicht werden, sobald das Lösungsmittel für den neugebildeten Filmstoff gesättigt ist, oder die Oberflächenschicht schon so dick geworden ist, dass weitere Vergrösserungen ihrer Dicke keinen Einfluss mehr auf die Oberflächenspannung auszuüben vermögen. Unter diesen Bedingungen würde für das weitere Eintreten des chemischen Vorganges keinerlei Neigung mehr bestehen. Deshalb würde die Bildung des Filmstoffs aufhören, und das System sich im Gleichgewichte befinden. Wenn der chemische Vorgang reversibel gewesen wäre, so würde sich eben das Gleichgewicht an irgend einem Punkte vor Erreichung dieser Bedingung eingestellt haben. In beiden Fällen nähert man sich asymptotisch dem Gleichgewichtszustande.

Was dann von dem ursprünglichen gelösten Stoffe nachgeblieben wäre — und auch der lösliche Teil des Filmstoffs —, würde dann nach dem Prinzip vom rein physikalischen Gleichgewicht zwischen der Konzentration der Oberflächenschicht und der des Innern im Lösungsmittel verteilt werden. Die Lösung würde ungesättigt für den ursprünglichen gelösten Stoff werden, aber gesättigt für den Filmstoff.

Die ursprüngliche Lösung möge so verdünnt gewesen sein, dass sie nicht imstande war, eine für ihn gesättigte Lösung zu bilden. In diesem Falle würde sich vermutlich kein festes Häutchen bilden. Hieraus würde sich eine Minimalkonzentration für Lösungen ergeben, die die Fähigkeit besitzen sollen, feste Häutchen auf ihrer Oberfläche zu bilden.

Alle die verschiedenen Zwischenstufen zwischen diesen beiden Extremen würden möglich sein und festen Häutchen verschiedener Dicke und Festigkeit entsprechen.

---

durch die Oberflächenspannung bewirkt wird. In einer in den Proc. Camb. Phil. Soc. **6**, 264 (1888) veröffentlichten Abhandlung beschreibt er Versuche, die seiner Meinung nach dieses Prinzip experimentell illustrieren. So weit dem Autor bekannt, ist dies die einzige Verwirklichung des von Gibbs auf rein theoretischem Wege abgeleiteten Prinzipes.

[1]) Jeder ganz beliebige feste Stoff, der gleichförmig über die Oberfläche verteilt wird, scheint die Fähigkeit zu besitzen, ein festes Häutchen zu bilden. Durch gleichmässiges Ausstreuen einer kleinen Menge von Talkpulver oder Lykopodium auf eine Oberfläche wird z. B. eine feste Haut gebildet, die deutlich Elastizität und Festigkeit erkennen lässt.



Die Geschwindigkeit des Filmwachsens zu beliebiger Zeit würde die Resultante aus zwei, einander entgegengesetzten Geschwindigkeiten sein; einmal, der Geschwindigkeit der chemischen Reaktion, die den Filmstoff in der Oberfläche entstehen lässt; dann aber der Geschwindigkeit, mit der dieser Stoff aufgelöst wird.

Die Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung würde von mindestens zwei Faktoren abhängig sein: erstens der Grösse der Oberflächenspannungsverminderung, die die Umsetzung bedingen würde; zweitens der Konzentration an ursprünglich gelöstem Stoff in der Oberflächenschicht. Diese Konzentration würde ihrerseits von der Konzentration der Lösung abhängig sein, sowie von der Geschwindigkeit, mit der der gelöste Stoff von unten in die Oberfläche hinauf diffundieren kann.

Die Hypothese scheint die bekannten Erscheinungen der Bildung fester Häutchen auf der Oberfläche konzentrierter, wie verdünnter Lösungen zu erklären. Auch schliesst sie nicht die Schwierigkeiten ein, auf die wir bei Gelegenheit der andern Hypothesen hingewiesen haben.

Die Bildung fester Häutchen auf der Oberfläche ausserordentlich verdünnter Lösungen findet eine einfache Erklärung. Die einzige Annahme, die wir zu machen haben, ist die, dass die Löslichkeit des neuen Filmstoffs ausserordentlich klein ist. Deshalb lässt eine sehr kleine Menge von ihm eine gesättigte Lösung entstehen, wodurch die Bedingungen für ein dauerndes festes Häutchen gegeben sind.

Die festen Films bilden sich mehr oder weniger langsam auf den Oberflächen von Lösungen. Es kann mehrere Stunden oder Tage dauern, bis die Elastizität auftritt, wobei sich diese Zeit mit der Verschiedenheit des Materials, der Konzentration usw. ändert. Feste Häutchen, die durch Ausbreitenlassen eines Tropfens einer Lösung auf einer Wasserfläche hergestellt werden, bilden sich augenblicklich, vorausgesetzt, dass die Lösung nicht zu verdünnt ist.

Unsere Hypothese erklärt uns deutlich diesen starken Unterschied in der Bildungsgeschwindigkeit der nach den zwei verschiedenen Methoden hergestellten Häutchen. Wenn der Tropfen der Lösung die Oberfläche berührt, so kommen drei Oberflächenspannungen in Betracht: die zwischen Wasser und Luft, Lösung—Luft und Lösung—Wasser. Da die erste von diesen dreien grösser ist, als die Resultante der beiden andern, wirkt sie als Kraft, die für den Tropfen von aussen wirkt, und ihn deshalb plötzlich zu einem dünnen Häutchen auszieht, wodurch seine Oberfläche sehr vergrössert wird. Gibbs[1]) und van der Mensbrugghe[2])

[1]) Thermodynamische Studien S. 319.

[2]) Mém. de l'Acad. de Belg. **43,** 39 (1878).

haben beide unabhängig voneinander das Prinzip abgeleitet, dass bei plötzlicher Vergrösserung der Oberfläche einer Flüssigkeit die Temperatur sich erniedrigt, und die Oberflächenspannung zunimmt. Eine einfache Möglichkeit, sich den Gegenstand qualitativ zu verdeutlichen, ist folgende: Wenn in einem System Arbeit von aussen her geleistet wird, so muss der Intensitätsfaktor der Energie, der gegenüber die Arbeit verrichtet wird, durch das Geschehnis wachsen. Das heisst, die Arbeit leistende Kraft bedingt einen wachsenden Widerstand gegen ihre eigene Wirkung. Wenn z. B. Arbeit durch Kompression eines Gases der Volumenenergie gegenüber geleistet wird, so nimmt hierdurch der Intensitätsfaktor dieser Energie — nämlich der Druck — zu. Wenn nun ein Tropfen Peptonlösung plötzlich durch eine Kraft (nämlich die Oberflächenspannung des Wassers) von aussen in ein dünnes Häutchen ausgebreitet wird, so wird Arbeit gegen seine Oberflächenenergie geleistet. Deshalb muss der Intensitätsfaktor dieser Energie, die Oberflächenspannung dadurch zunehmen. Die Frage nach der Teilung dieser Wirkung zwischen Oberflächenspannung, Temperatur und andere Faktoren wird von den Versuchsbedingungen abhängig sein, aber jedenfalls muss sie immer so stattfinden, dass etwas der Kraft von aussen Entgegengesetztes herauskommt.

Devaux' glänzende Versuche über die Ausbreitungsgrenze solcher Lösungen auf einer reinen Wasserfläche sind ein experimenteller Nachweis für das Wachstum der Oberflächenspannung des Tropfens, das durch die Bildung des Häutchens bedingt ist. Wenn die Wasserfläche gross genug ist, so breitet sich der Tropfen schnell bis zu einer bestimmten Grenze aus, um dann in der Gestalt eines vollständigen Kreises Halt zu machen. Zu Anfang ist die Resultante aus den beiden Oberflächenspannungen Lösung—Luft und Lösung—Wasser kleiner, als die von Wasser—Luft. Deshalb wird der Tropfen auseinandergezogen, bis die Resultante dieser beiden Oberflächenspannungen gleich der Wasser—Luft ist, wenn Gleichgewicht eintritt. Während des Ausbreitens des Tropfens muss deshalb ein Wachsen der Resultante aus den beiden Oberflächenspannungen Lösung—Luft und Lösung—Wasser statthaben. Diese sind jedoch die Oberflächenspannungen an den Grenzflächen des Häutchens[1]).

Wir haben nun theoretische und experimentelle Gründe für die Annahme, dass in dem Falle, dass ein Tropfen zu einem Häutchen aus-

[1]) Es soll auch darauf hingewiesen werden, dass, wenn der Film eine gewisse Dünne erreicht, die Kapillarkräfte des dabei befindlichen Wassers zweifellos eine Wirkung auf die Oberflächenspannung Lösung—Luft ausüben müssen.

einandergezogen wird, eine deutliche Zunahme seiner Oberflächenspannung — des Intensitätsfaktors seiner Oberflächenenergie — als auch seines Flächeninhalts — des Kapazitätsfaktors dieser Energie — statthat[1]).

Bei der Bildung des Häutchens ist dann ein grosses und plötzliches Wachsen des Intensitäts-, wie auch des Kapazitätsfaktors für den Einfluss der Oberflächenspannung auf die chemische Wirkung vorhanden. Dieses würde sich natürlich durch eine viel geschwindere chemische Umsetzung erkennbar machen, als sie unter gewöhnlichen Bedingungen auf der Oberfläche von Lösungen statthat. Wir müssen unter diesen Bedingungen erwarten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zuerst gross ist und dann in einer asymptotischen Kurve abnimmt. Die Ursache der chemischen Reaktion ist die Kraft, die als ihre Wirkung die Erniedrigung der Oberflächenspannung aufweist. Diese Kraft nimmt natürlich mit dem Verlauf der Reaktion und dem Kleinerwerden der Oberflächenspannung ab.

Die Hypothese bietet auch eine Erklärung für das oben schon oft erwähnte Maximum und Minimum der Festigkeit. Ein solches Maximum und Minimum erfordert die Annahme von mindestens zwei gleichzeitig wirkenden Ursachen. In diesem Falle sind die zwei Ursachen: erstens die chemische Reaktion, die den Film zu festigen strebt, und zweitens die Auflösung des Filmstoffs, die ihn zu schwächen bemüht ist. An der gleichzeitigen Tätigkeit dieser beiden Ursachen lassen sich leicht die wechselnden Erscheinungen von Anwachsen und Abfall der Festigkeit mit der Zeit verfolgen und erklären. Mit einem Tropfen ziemlich starker Peptonlösung erhalten wir z. B. zuerst augenblicklich ein festes Häutchen. Unter diesen Versuchsbedingungen können wir annehmen, dass zuerst die Geschwindigkeit des chemischen Vorganges die des lösenden bei weitem überschreitet. Dies würde zuerst einen schnellen Zuwachs an Festigkeit bedingen. Die chemische Reaktion würde naturgemäss nach der ersten schnellen Umsetzung bald abflauen, und so könnte wohl eine Zeitlang die Lösungsgeschwindigkeit grösser sein, als die des chemischen Vorganges. Dies würde aber einen Abfall in der Festigkeit des Häutchens bedingen. Wenn die Zeit, die die chemische Reaktion zur Einstellung ihres endgültigen Gleichgewichts braucht, grösser war, als die zur Sättigung der Lösung notwendige, dann müsste das Häutchen nach

[1]) Im Falle der Kompression eines Gases nimmt der Intensitätsfaktor der Volumenenergie zu, aber ihr Kapazitätsfaktor wird kleiner. Im vorliegenden Falle nehmen dagegen sowohl Intensitäts- wie Kapazitätsfaktor zu. Der Unterschied liegt in der Tatsache, dass eine Temperaturerhöhung den Druck eines Gases zunehmen lässt, dagegen die Oberflächenspannung vermindert.



Verlauf einer gewissen Zeit wieder zu wachsen beginnen. Es lassen sich leicht zwei asymptotische Kurven konstruieren, deren Resultante ein solches Maximum und Minimum aufweist.

Wenn die verwandte Lösung sehr verdünnt war, würde die erste schnelle Änderung der Oberflächenspannung verhältnismässig langsam verlaufen, und wir müssten eine allmählichere Entwicklung des Häutchens erwarten.

Die Erklärung ist bisher rein qualitativ. Es besteht die Hoffnung, später die zur quantitativen Durchführung erforderlichen Zahlen gewinnen zu können.

Es hat Interesse, eine andere Erscheinung der Häutchen im Lichte unserer Hypothese zu betrachten. Es wurde auf S. 29—30 durch den Versuch erwiesen, dass ein einmal gebildetes starkes Häutchen, wenn es in Berührung mit einer frischen Wasserfläche gebracht wird, sich nicht augenblicklich über diese hin ausbreitet. Es reckt sich je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger aus, und daneben bildet sich ein neues Häutchen auf der frischen Oberfläche aus, ohne die Grenzlinie des alten zu zerstören.

Die Oberflächenspannung der frischen Oberfläche ist offenbar grösser, als die der Fläche, auf der das Häutchen ruht. Deshalb liegt eine deutliche Neigung dafür vor, dasselbe über die neue Fläche auszudehnen. Ein festes Häutchen widersteht diesem Zuge tagelang, ohne seine Grenzlinien merklich zu verlegen, und schliesslich hört das Ziehen auch auf, aber nicht wegen der Ausbreitung des alten Films, sondern wegen der Bildung eines neuen auf der jüngern Oberfläche.

Wir haben hierin ein deutliches Anzeichen dafür, dass das Häutchen sich im wesentlichen eher wie ein fester Körper, als wie eine Flüssigkeit verhält, und dass es in Wasser etwas löslich ist. Thermodynamische Überlegungen zeigen deutlich, dass, wenn das Häutchen fest und in irgendwelcher Menge wasserlöslich ist, dann die ungleichen Oberflächenspannungen durch eine Art von Destillation durch das Wasser hindurch ausgeglichen werden, die vom alten Häutchen, wo die Oberflächenspannung tief ist, zu der neuen Oberfläche hinführt, wo sie hoch ist. Das Fortschreiten dieses Prozesses würde ein Steigen der tiefen und ein Fallen der hohen Oberflächenspannung im Gefolge haben. Er würde so lange statthaben, bis sich ein Gleichgewicht einstellt, indem die beiden gleich werden.

Nun soll noch eine andere Erscheinung kurz Erwähnung finden. Wie schon weiter oben betont worden war, hat Devaux gezeigt, dass auf einer genügend grossen Oberfläche der Film sich bis zu einer ge-



wissen Grenze hin ausbreitet und dann anhält. In einigen Fällen fand er jedoch, dass das Häutchen, wenn man es nach dem Ausbreiten stehen liess, sich auf einen kleinern Flächenraum zusammenzog. Auch die Peptonfilms zeigen diese Erscheinung. Bei Pepsin-fibrin-pepton-α ist die Erscheinung noch viel ausgeprägter zu bemerken, wie bei gewöhnlichem Pepton.

Dieses Schrumpfen lässt sich vielleicht auf folgende Weise erklären: Das Häutchen ist bei dieser seiner untersten Grenze von noch möglicher Dicke ausserordentlich schwach. Natürlich würde es einer ausstreckenden oder zusammendrängenden Bewegung gegenüber sich nachgiebig zeigen. Nachdem es also erst einmal in dieser grossen Dünne entstanden ist, würde der Lösungsvorgang einsetzen und so die Oberflächenkonzentration des Filmstoffs erniedrigen. Dies würde ein Steigen der Oberflächenspannung verursachen und ein Schrumpfen bedingen, um das Gleichgewicht zwischen den Oberflächenspannungen in- und ausserhalb des Kreisfilms wieder herzustellen.

Eine andere erwähnenswerte Tatsache ist die, dass die Stoffe, die diese festen Films ergeben, komplexe organische Substanzen von hohem Molekulargewicht sind. Sie sind sehr empfindlich gegen chemische Umsetzungen. Diese Tatsachen vergrössern die Annehmbarkeit der Erklärung, die wir für die Entstehung der Films bieten. Für den Fall beider gewöhnlichen Peptone und den des Pepsin-fibrin-pepton-α unterliegt die Lösung beim Stehen einer chemischen Veränderung und wird milchig; d. h. es entsteht freiwillig ein unlöslicher fester Stoff.

Alle die Erscheinungen dieser organischen festen Häutchen scheinen sich — soweit sie zur Zeit bekannt sind — auf Grund der Hypothese einer chemischen Umlagerung erklären zu lassen, die durch Oberflächenspannung angeregt wird, und zwar in Übereinstimmung mit dem Prinzip von Gibbs. Keine der bisher vorgeschlagenen Hypothesen ist zureichend. Deshalb ist die Wahrscheinlichkeit sehr gross, dass wir in der Bildung dieser Häutchen eine experimentelle Verwirklichung von Gibbs' thermodynamischer Voraussage haben.

Natürlich kann nicht erwartet werden, dass alle festen Häutchen sich nach diesem Prinzip bilden. Elastische feste Häutchen bilden sich auch noch auf verschiedene andere Weisen.

Erstens. Wir können sie durch gleichmässiges Verteilen eines feinen Pulvers auf Wasser herstellen. Hier ist die Ursache ersichtlich rein mechanisch. Die Teilchen des Pulvers werden durch kapillare Anziehungen aneinander gefesselt und ergeben so die Erscheinungen einer elastischen Haut.

Zweitens. In einigen Fällen rühren feste Häutchen von atmosphärischer Oxydation her. Ein Beispiel hierfür bieten die Häutchen, die man auf der Oberfläche von geschmolzenem Blei erhält.

Drittens. Manche feste Häutchen rühren daher, dass das Lösungsmittel für den festen Stoff, sei es durch Lösung oder Verdampfen entfernt wird. Ein Beispiel für den erstern Fall wird erbracht, wenn man einen Tropfen einer alkoholischen Kampferlösung sich auf Wasser ausbreiten lässt. Der zweite Fall lässt sich vorführen, wenn man einen Tropfen einer Lösung von Paraffin in Benzin auf Wasser verdunsten lässt.

Viertens. Ein nach Devaux' Methode hergestelltes Häutchen kann von einer chemischen Reaktion der verwandten Substanz mit irgend einem andern im Wasser gelösten Stoffe herrühren. Zum Beispiel breitet Seifenlösung sich auf gewöhnlichem Leitungswasser aus und bildet bald ein festes Häutchen. Bei destilliertem Wasser bleibt die Oberfläche beweglich. Die Ursache hierfür ist, wie leicht zu erkennen, die Bildung unlöslicher Salze mit den im Wasser enthaltenen Calcium- und Magnesiumsalzen.

Es können feste Films von diesen und vielleicht noch andern Ursachen herrühren. Die nach Ramsden und Schütts Methode, oder der von Devaux hergestellten Häutchen aus organischer Substanz, lassen sich wahrscheinlich fast immer einer chemischen Wirkung nach Gibbs' Prinzip zuschreiben. Die Natur dieser chemischen Wirkung zu ergründen, bleibt späterer Forschung überlassen.

Der Autor hat die Absicht, die Untersuchung dieser Häutchen fortzusetzen, wobei Peptone, Albumine und andere Stoffe auf Wasser und andern Flüssigkeiten zur Verwendung kommen sollen. Es wird gehofft, noch weiteres Licht in die dabei in Betracht kommenden physikalischen und chemischen Fragen zu bringen.

Der Gegenstand scheint aus verschiedenen Gründen weiterer Untersuchung wert zu sein.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Häutchen, die aus Materie in so extremer Dünne bestehen, haben vom rein physikochemischen Standpunkte aus ein grosses Interesse. Ferner verschafft dem Gegenstande seine Wichtigkeit für verschiedene physiologische Probleme noch eine ganz besondere Bedeutung. Höber[1]) hat einen interessanten Fall dieser Art angeführt. Wenn ein Tropfen Protoplasma von einer Protozoenspezies in ein anderes Individuum derselben Spezies eingebracht wird, so verliert er seine Persönlichkeit. Wenn er jedoch in

[1]) Physik. Chemie der Zelle und Gewebe, S. 48. Leipzig 1902.

ein Individuum einer andern Spezies gebracht wird, so umschliesst er sich mit einer Membran und bleibt unterschiedlich. Höber schreibt dies der Oberflächenspannung zu. Im ersten Falle sind die zwei Protoplasmamengen identisch, und es kann zwischen ihnen keine Trennungsfläche bestehen. Diese beiden müssen sich folglich vermischen. Im zweiten Falle dagegen sind die beiden Protoplasmen chemisch verschieden, und deshalb besteht an ihrer Berührungsfläche eine Oberfläche mit wohldefinierter Oberflächenspannung. Höber schreibt die Bildung der Trennungsmembran einem Zur-Grenzfläche-Diffundieren irgend einer Substanz zu, die sich in der Masse gelöst befindet und die Oberflächenspannung der Grenzfläche erniedrigt. Die vorliegende Arbeit lässt vermuten, dass der Stoff, aus dem die Membran besteht, wohl chemisch aus den Bestandteilen des Protoplasmas nach Gibbs' Prinzip gebildet wird. Dieses neue Element einer chemischen Wirkung, die durch Oberflächenspannung herbeigeführt wird, erweitert beträchtlich den Gesichtskreis der Erklärung in Hinblick auf das ganze Gebiet der Entstehung organischer Membranen und Zellwände.

Wegen der Zellstruktur haben die physikalischen und chemischen Vorgänge eines Organismus in Gegenwart einer im Vergleich zur Masse so unverhältnismässig grossen Oberfläche statt. Die Oberflächenenergie muss deshalb einen sehr wichtigen Faktor darstellen. Wenn die Physik und Chemie der Oberflächenschicht erst gründlichem Verständnisse erschlossen sind, dann wird viel Licht auf manches Problem der Physiologie fallen.

Zusammenfassung.

Diese Abhandlung enthält:

I. einen kurzen Überblick über ältere Arbeiten über feste Häutchen.

II. einen experimentellen Teil, in dem die folgenden Tatsachen festgestellt wurden:

1. Wenn man einen Tropfen Peptonlösung auf Wasser fallen lässt, so breitet er sich ebensowohl über die feuchten Gefässwandungen, wie über die freie Wasserfläche hin aus. Jedoch vermag er nicht, sich über trockenes Glas auszubreiten.

2. Ein Häutchen ist unter sonst gleichen Umständen bei 0° fester als bei 18°.

3. Ein auf Wasser mit Hilfe einer nicht zu verdünnten Peptonlösung hergestelltes Häutchen nimmt zuerst sehr schnell an Festigkeit zu. Ein allmählich sich verlangsamendes Wachsen folgt nun viele Tage



lang. In vielen Fällen geht dieses Wachstum durch ein Maximum und ein Minimum.

Wenn eine sehr verdünnte Lösung zur Verwendung kommt, so bildet das Häutchen sich langsam, wobei es vor Erlangen seiner endgültigen Beschaffenheit durch verschiedene Grade der Zähigkeit und Elastizität hindurchgeht.

4. Ein festes Peptonhäutchen ist von solcher Beschaffenheit, dass Wasser frei durch dasselbe verdunsten kann.

5. Es kann sich ein wohldefiniertes festes Häutchen aus einer chemisch reinen Peptonverbindung bilden.

6. Feste Häutchen werden mit der Zeit fester, und zwar unter solchen Umständen, dass diese Festigung sich nicht befriedigend durch die Annahme erklären lässt, dass sie durch ein Aufwärtsdiffundieren eines vorher unter die Oberfläche gesunkenen Teiles des Tropfens bedingt sei.

7. Was Festigkeit, Bildungsgeschwindigkeit und Wachstum anbelangt, so unterscheidet sich ein in reiner Wasserstoffatmosphäre hergestellter Film nicht von einem in reinem Sauerstoff entstandenen.

8. Ein einmal gebildetes starkes Häutchen breitet sich nicht merklich aus, wenn es mit einer frischen Wasserfläche in Berührung gebracht wird. Ein schwaches Häutchen breitet sich unter diesen Bedingungen mehr oder weniger aus. Jedenfalls bildet sich auf dem nicht durch das Strecken des alten Films bedeckten Teile der frischen Oberfläche allmählich ein neues Häutchen.

9. Das Minimalgewicht Pepton, das zugefügt werden muss, um ein festes Häutchen zu bilden, ist etwa $4 . 10^{-7}$ g für den Quadratzentimeter.

Bis zu diesem Betrage kann Pepton auf eine Wasserfläche gebracht werden, ohne dass irgend eine Wirkung auf die Oberflächenzähigkeit merklich wird. Von diesem Punkte aus nimmt dagegen die Zähigkeit schnell gleichsinnig mit der Filmdicke zu.

10. Berechnungen auf etwas zweifelhafter Grundlage ergaben etwa $3 . 10^{-6}$ mm als minimale Dicke für ein festes Peptonhäutchen.

11. Die Oberflächenspannungen von Peptonlösungen nehmen gleichsinnig mit dem Wachstum der Konzentration ab.

12. Die Dichte des zur Verwendung gelangten Peptons war 1·4.

III. Es wurden fünf Hypothesen zur Erklärung der Entstehung dieser Häutchen diskutiert und die Gründe für die Überzeugung angegeben, dass die Häutchen eine experimentelle Verwirklichung von Gibbs' thermodynamischem Prinzip einer durch Oberflächenspannung bewirkten chemischen Umsetzung ist.



Es wurde die Wichtigkeit des behandelten Gegenstandes für physiologische Vorgänge betont.

Der Autor möchte Herrn Prof. Ostwald und Herrn Prof. Luther gegenüber seinem Danke für ihre Liebenswürdigkeit und wertvollen Ratschläge während des Fortschreitens dieser Arbeit Ausdruck verleihen. Ebenso den Herren Dr. H. Freundlich und Dr. A. B. Lamb für sehr fördernde Diskussionen und Kritiken. Ferner auch Herrn Prof. Siegfried und Herrn Dr. W. Neumann für die freundliche Überlassung des Materials zu einem Teile der Arbeit.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut,
März 1905.

Die chemische Übertragbarkeit der Metallpotentiale und der chemische Lösungsdruck der Metalle.

Von

Franz Fischer.

(Mit 5 Figuren im Text.)

Vorversuche mit Kupfer, Quecksilber und Silber.

1. Kupfer.

Wir wissen, dass eine Kuprisulfatlösung bei Ausschluss von Sauerstoff in Berührung mit Kupfer auf dieses lösend einwirkt unter Bildung von Kuprosulfat nach dem Schema:

$$Cu^{\cdot\cdot} + Cu \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}.$$

Eine frisch hergestellte Auflösung von reinem $CuSO_4$ in destilliertem Wasser enthält naturgemäss Sauerstoff gelöst.

Wir bringen nun in eine solche Lösung, die wir noch mit H_2SO_4 ansäuern, und über die wir sauerstofffreies Kohlendioxyd hinwegleiten, ein Stück Kupfer. An der Grenzfläche von Kupfer und Lösung werden sich zwei Reaktionen abspielen können. Die sauerstoffhaltige saure Lösung wird das Kupfer angreifen, indem aus Sauerstoff, Kupfer und Schwefelsäure sich Kuprisulfat und Wasser bilden. Die zweite Reaktion, bei der Kupfer und Kuprisulfat aufeinander unter Bildung von Kuprosulfat einwirken, habe ich schon eingangs erwähnt. Die Geschwindigkeit dieser beiden Reaktionen dürfte unmessbar gross sein, daher stellt sich in der Berührungsschicht von Kupfer und Lösung mit unmessbar grosser Geschwindigkeit der Gleichgewichtszustand zwischen Kupfermetall, Kupri- und Kuprosalz ein, d. h. in gleichen Zeitabschnitten scheidet die Lösung alsbald ebensoviel Kupfer ab, als sie auflöst.

Der Gleichgewichtszustand wird jedoch zunächst stetig gestört, indem die Kuproionen teils durch Diffusion, teils durch Konvektion in die übrige Lösung sich entfernen. In dieser wird anfänglich das Kuprosulfat oxydiert, solange noch gelöster Sauerstoff vorhanden ist, nachher bleibt es bestehen, und schliesslich sollte die Zusammensetzung der Lösung an allen Stellen die gleiche sein, d. h. das Verhältnis der Kon-

zentrationen von Kuprisulfat zu Kuprosulfat wird überall gleich und identisch mit demjenigen, das sich an der Berührungsstelle von Metall und Lösung sofort und in unmessbar kurzer Zeit eingestellt hatte. Die Zeit, die bis zur Erreichung des Gleichgewichts in der ganzen Lösung verstreicht, wird um so kürzer, je mehr die Diffusion durch die Konvektion, insbesondere durch Rühren und Schütteln unterstützt wird.

Nach Eintritt des Gleichgewichtszustandes dürfen wir von allen Stellen der Lösung annehmen, was anfänglich nur für die Berührungsschicht mit dem Metall richtig war, dass die Lösung dauernd Metall abscheidet und wieder auflöst, und zwar in gleichen Zeitabschnitten gleiche Mengen.

Hat nun die Lösung von vornherein ausser dem Kupferstück auch ein Platinstück enthalten, so wird an der Grenzstelle von Platin und Lösung bis zur endgültigen Einstellung des Gleichgewichts der Elektrolyt seine Zusammensetzung stetig ändern. Das vorher der Luft ausgesetzte Platinstück hat Sauerstoff adsorbiert. Durch das hinzudiffundierende Kuprosulfat wird der Sauerstoff dem Platin unter Bildung von Kuprisulfat entzogen, und schliesslich wird ein Zustand erreicht, bei dem das sauerstofffreie Platin von einer Lösung bespült wird, die dasselbe Verhältnis von Kuprosulfat zu Kuprisulfat aufweist, wie es an der Kupferelektrode gleich von vornherein bestand. Nunmehr muss die Lösung auch am Platin dauernd Kupfer ausscheiden und wieder auflösen, wie wir vorhin für alle Teile der im Gleichgewicht mit Kupfer befindlichen Lösung festgestellt haben.

Der Vorgang der abwechselnden Fällung und Auflösung von Kupfer findet also an beiden Elektroden statt, am Kupfer sofort, am Platin dann, wenn der Gleichgewichtszustand der Lösung bis zum Platin vorgeschritten ist.

Wenn nun keine andere Reaktion sich vollzieht oder sich vorbereitet, so könnte man erwarten, dass das Potential des Platins gegen die Lösung identisch ist mit dem des Kupfers, sobald das Platin sich in einer im Gleichgewicht mit *Cu* befindlichen Lösung befindet. Stellt man daher eine Zelle mit angesäuerter Kuprisulfatlösung und je einer Kupfer- und einer Platinelektrode zusammen, so würde die Potentialdifferenz zwischen Kupfer und Platin allmählich verschwinden und schliesslich Null werden, das Kuprosulfat muss das Kupferpotential auch dem Platin aufdrücken.

Die Richtigkeit dieser Überlegungen wurde in folgender Weise geprüft.

Als Versuchsgefäss diente ein Glasapparat beistehender Form (Fig. 1).

In dem zylindrischen Gefässe befanden sich zwei blanke Platinbleche von 1 qcm einseitiger Fläche, die Stromzuführung in Form angeschweisster Platindrähte war eingeschmolzen. Eine Verstärkung durch Glas hielt die Blechelektroden in ihrer Stellung fest. Oben lief das Gefäss in ein gewöhnliches Glasrohr aus, das später abgeschmolzen werden sollte.

Zunächst brachte ich in das Gefäss sog. Oettelsche Lösung (150 g Kupfervitriol, 50 g H_2SO_4, 50 g Alkohol und 1000 g H_2O). Dann wurde durch das Glasrohr ein Kupferdraht eingeführt und eingetaucht, der als Anode dienen sollte, hierauf das eine der Bleche zur Kathode gemacht und sorgfältig verkupfert.

Nach drei Stunden wurde der Strom unterbrochen, der Kupferdraht herausgenommen, das Gefässchen entleert und ausgespült. Das Gefäss enthielt nunmehr eine blanke und eine verkupferte Platinelektrode.

Jetzt wurde eine mit Schwefelsäure angesäuerte Kuprisulfatlösung eingefüllt, und zwar war die Lösung aus 10 ccm bei 15° gesättigter $CuSO_4$-Lösung, 10 ccm H_2SO_4 vom spezifischen Gewicht 1·175 und 80 ccm destilliertem Wasser hergestellt worden. Die Lösung überdeckte gerade noch die beiden Elektroden.

f

d

Fig. 1.

Mittels eines von oben eingeführten engen Glasrohres wurde die Lösung und das Gefäss mit CO_2 durchspült, um wenigstens den grössten Teil des Sauerstoffs aus dem Gefäss zu verdrängen. Nach vorsichtigem Zurückziehen des CO_2 liefernden Rohres wurde das Glasrohr bei f abgeschmolzen.

Der kleine Glasapparat wurde nun auf einer Schüttelvorrichtung befestigt, auf der die Lösung in der Richtung d bis f durchgeschüttelt werden konnte. An die heraustretenden Platindrähtchen waren sehr dünne Kupferdrähte angelötet und isoliert zur Messvorrichtung geführt.

Nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode mit einem Kapillarelektrometer der von Smith[1]) angegebenen transportablen Form, das sich, nebenbei bemerkt, vorzüglich bewährt hat, wurde die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden bestimmt und jeweils mit der eines Weston-Normalelements verglichen. Zuerst wurde die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden vor dem Schütteln bestimmt und dann deren Veränderung während des Schüttelns beobachtet. Hierbei zeigte sich, wie auch zu erwarten war, das Platin edler als die verkupferte Elektrode. Tabelle 1 gibt den Gang eines solchen Versuchs.

[1]) Phil. Mag. (6) 5, 398—404. — Chem. Centralblatt 1903, I, 1062.

Tabelle 1.

Zeit	π in Millivolt	Bemerkungen
Nachm.		
3 0·4	297	Vor dem Beginn des Schüttelns
3 05·5	212	Von hier ab alles während des Schüttelns gemessen.
3 06·5	184	—
3 10	161	—
3 24	147	—
3 50	125	—
4 00	121	Jetzt wurde stärker geschüttelt, um die Einstellung zu beschleunigen.
4 17	105	—
4 27	67	—
4 29	55	—
4 31·5	41	—
4 37	27	—
4 42	18	—
4 51	11	Zimmertemperatur 17°.
5 04	6	—
5 10	5	—
5 15	4	—
5 24	3	—
5 30	2	—
5 45	1	Schütteln abgestellt.
5 58	0·4	—
Vorm.		Über Nacht in Ruhe.
10 30	0·6	Vor dem Schütteln.
10 34	0·2	Während des Schüttelns.
10 35	0	—
10 50	0	—
10 58	0	—
11 03	0	Abgestellt.

Allmählich geht während des Schüttelns die Potentialdifferenz zwischen Platin und Kupfer zurück, nach Verstärkung des Schüttelns ist sie nach drei Stunden von 297 Millivolt auf weniger als ein Millivolt gesunken, nicht etwa ruckweise, sondern gleichmässig. Damit ist es schon von vornherein ziemlich unwahrscheinlich, dass etwa die Potentialgleichheit dadurch eingetreten wäre, dass Kupferpartikelchen sich von der verkupferten Elektrode losgelöst und auf der blanken Platinelektrode festgesetzt hätten. Wäre dies der Fall, so hätte das blanke Platin fast plötzlich das Potential des unedlern Kupfers annehmen müssen. Man darf vielmehr bereits annehmen — den Beweis werde ich an späterer Stelle zu führen mich bemühen —, dass infolge der durch die Schüttelbewegung beschleunigten Sättigung der Lösung an Kuprosulfat das Platin auf das Potential des Kupfers einstellt, in demselben Grade als die Maximalkonzentration an Kuprosulfat am Platin erreicht wird.

Anders ausgedrückt, es scheint, dass das Kupferpotential sich chemisch auf das Platin durch Vermittlung des Kuprosulfats übertragen lässt; die Übertragung ist vollendet, wenn auch am Platin die Lösung denselben Gehalt an Kuprosulfat besitzt, wie sie am Kupfer sofort hatte.

Ist die Potentialgleichheit praktisch erreicht, z. B. um 5^{58} mit einer Differenz von nur 0·4 Millivolt, so bleibt sie auch über Nacht ziemlich bestehen, eine geringfügige Erholung, Anstieg auf 0·6 Millivolt, ist dadurch erklärlich, dass aus dem Innern des Platins immer noch Sauerstoff heraustritt und an der Oberfläche die Kuprosulfatkonzentration durch Oxydation wieder etwas verringern, d. h. die Elektrode wieder edler erscheinen lassen kann. Jedoch genügt kurzes Schütteln, diese Erholungserscheinung völlig zum Verschwinden zu bringen, wie man aus dem Schluss der Tabelle 1 ersieht.

Eine genaue Besichtigung der Elektroden und des Elektrolyten ergab nach Schluss des Versuches, dass das eine Blech noch völlig vom *Cu* bedeckt war, das andere aber keinen sichtbaren Belag zeigte. Die Lösung war klar und enthielt keine Kupferflitterchen. Während der ganzen Versuchsdauer betrug die Zimmertemperatur rund 17°, wie auch in Tabelle 1 bemerkt ist.

Diese erstmalige Einstellung des Platins auf das Kupferpotential konnte natürlich durch elektrolytische Polarisation ohne Öffnen des Apparates wieder zerstört werden, man brauchte nur das blanke Blech zur Anode, das verkupferte zur Kathode eines polarisierenden Stromes zu machen. Es war sodann Gelegenheit gegeben, die Wiedereinstellung des Platins beim Schütteln zu beobachten.

Beim Durchsenden eines Stromes in der bezeichneten Richtung wird auf das Kupfer noch neues Kupfer hinzu abgeschieden, am Platin erst Kuprosalz zu Kuprisulfat oxydiert und dann Sauerstoff entwickelt werden.

In dem Versuch der Tabelle 2 wurde ein Strom von 8 Milliampères 60 Sekunden lang durch das Schüttelgefäss geschickt. Am Platin wurde Sauerstoff in Bläschen entwickelt. Nach Schluss wurden die letzten Bläschen durch Klopfen an den Apparat vom Platinblech losgetrennt.

Das Platin war jetzt über 568 Millivolt edler als das Kupfer geworden, die Potentialdifferenz nahm aber vor dem Schütteln schon langsam ab.

Mit Beginn des Schüttelns fällt sie rasch und ist bereits nach $2^1/_2$ Stunden kleiner als 1 Millivolt geworden.

Tabelle 2.

Zeit	π in Millivolt	Bemerkungen
—	0	Vor Polarisierung.
—	↓	—
—		—
11 07·5	568	Nach einer Minute langer Polarisierung vor dem Schütteln.
11 09	565	—
11 18	552	—
11 19	498	Beginn des Schüttelns.
11 30	394	—
11 40	186	—
11 50	92	—
12 00	24	—
12 11	11	—
12 27	7	—
12 44	4	—
1 00	2	—
1 30	0·8	—
2 00	0	—
3 00	0	Schütteln abgestellt.
3 30	0	—

2. Quecksilber.

Die nächstliegende Frage war nun die, lassen sich auf diese Weise auch andere Metallpotentiale auf Platin übertragen, oder ist dies eine besondere Eigenschaft des Kupfers?

Die Vorstellung, dass das Metallpotential dadurch übertragen wird, dass allmählich auch am Platin die Lösung sich einer Zusammensetzung nähert, die die Tendenz zur Metallabscheidung besitzt, wies mich zunächst auf das Quecksilber hin.

Bekanntlich wirken Quecksilber und Merkurisalz in der gleichen Weise unter Bildung von Merkurosalz aufeinander ein, wie Kupfer und Kuprisalz ihrerseits Kuprosalz bilden. Die Gleichgewichtsbedingungen sind hier ebenfalls bereits bekannt[1]).

Schüttelt man Merkurinitrat mit Quecksilber, so wird der weitaus grösste Teil des Merkurisalzes in Merkurosalz übergeführt. Der Gleichgewichtszustand ist dann erreicht, wenn in der Lösung der Vorgang:

$$Hg^{\cdot\cdot} + Hg \rightleftarrows 2\,Hg^{\cdot}$$

mit derselben Geschwindigkeit von links nach rechts wie von rechts nach links erfolgt.

Wie beim Kupfer, so war auch beim Quecksilber anzunehmen, dass das Gleichgewicht an der Berührungsstelle von Metall und Lösung

[1]) Emil Abel, Zeitschr. f. anorg. Chemie **26**, 361—437 (1901).

unmessbar schnell sich einstellt. Bis zur Einstellung in der übrigen Lösung und damit bis zum Verschwinden der Potentialdifferenz von eintauchendem Platin gegen das Quecksilber muss dagegen messbare Zeit verstreichen.

Zur Ausführung des Versuches der Tabelle 3 wurde das Gefäss des vorigen Versuches benutzt. Dasselbe wurde geöffnet und mit konzentrierter Salpetersäure und destilliertem Wasser unter mehrmaliger anodischer Polarisation beider Elektroden gereinigt. Hierauf wurde eine etwa $^1/_{10}$-gesättigte, mit Salpetersäure schwach angesäuerte Lösung von Merkuronitrat hineingebracht. Durch Elektrolyse wurde dann auf der einen Elektrode, die vorher anodisch polarisiert gewesen war, Quecksilber in festhaftender benetzender Schicht niedergeschlagen. Dann wurde der Apparat entleert, mit destilliertem Wasser gefüllt und geschüttelt, um etwa sich loslösendes Quecksilber gleich von vornherein zu entfernen. Es löste sich jedoch nichts los, der Apparat wurde deshalb entleert, mit frischer $^1/_{10}$-gesättigter und angesäuerter merkurisalzhaltiger Merkuronitratlösung beschickt, mit CO_2 ausgespült und zugeschmolzen.

Tabelle 3.

Zeit	π in Millivolt	Bemerkungen
10 38	30	Vor dem Schütteln.
10 45	27	Beginn des Schüttelns.
10 53	24	—
11 01	22	—
11 12	20	—
11 18	18	—
11 24	16	—
11 30	14	—
11 47	8·5	—
12 03	4·4	—
12 14	2·2	—
12 20	1·4	Kein *Hg* losgelöst.
12 45	0·8	—
		—
1 54	0·3	Abgestellt.

In der gleichen Weise wie bei letztem Versuch wurde der Apparat auf der Schüttelvorrichtung befestigt, dann die Potentialdifferenz der Elektroden gegeneinander, d. i. des Quecksilbers gegen das Platin erst vor dem Schütteln, nachher während desselben beobachtet.

Tabelle 3 zeigt, dass das Platin vor dem Schütteln etwa 30 Millivolt edler war als das Quecksilber. Während des Schüttelns geht innerhalb von 3 bis 4 Stunden die Potentialdifferenz auf weniger als 1 Millivolt zurück, d. h. auch das Potential des Quecksilbers lässt sich auf chemischem Wege, d. i. durch die Vermittlung des Merkurosalzes

auf das Platin übertragen. [Hierbei habe ich immer als zweifellos angenommen, dass tatsächlich nur der Potentialsprung des Platins gegen die Lösung sich ändert, nicht aber etwa derjenige des Kupfers oder des Quecksilbers. An späterer Stelle wird die Zulässigkeit dieser Voraussetzung geprüft werden.]

Dass auch Polarisation und Neueinstellung sich ebenso verhalten wie beim Kupfer, zeigt Tabelle 4.

Durch Polarisierung mit 8 Milliampères während 1 Minute wird Platin von 0·3 um 70 Millivolt edler als das Quecksilber. Infolge des Schüttelns fällt die Potentialdifferenz kontinuierlich innerhalb $2^1/_4$ Stunden auf weniger als 1 Millivolt.

Tabelle 4.

Zeit	π in Millivolt	Bemerkungen
—	0·3	Vor Polarisierung.
3 00	70·4	Nach 1 Minute langer Polarisierung.
3 10	—	Beginn des Schüttelns.
3 21	54	—
3 30	38	—
3 44	6·4	—
3 52	1·8	—
3 57	0·8	—
4 15	0·4	—
4 30	0·4	—
5 17	0·2	Abgestellt.
9 15	7	Morgens vor dem Schütteln.
9 18	—	Beginn des Schüttelns.
9 25	1·4	—
9 30	1·0	—
9 42	0·4	—
10 05	0·2	Abgestellt.

Über Nacht erholt sich das Platin wieder, fällt jedoch bereits nach einstündigem Schütteln wieder auf den alten Wert. Auch hier wird man sich den Vorgang der Erholung wohl so vorstellen, dass über Nacht aus dem Innern des Platins oder vielleicht auch aus dem über der Lösung stehenden Gasraum Sauerstoff unter Oxydation von Merkurosalz von der Lösung absorbiert wird. Dadurch ändert sich nur die Lösung am Platin, nicht aber am Quecksilber, wo das Gleichgewicht sich momentan wieder einstellt.

3. Silber.

Ich habe nun versucht, ob auch das Potential des Silbers sich in analoger Weise auf das Platin übertragen lasse, obwohl der Vermittler des Vorgangs, ein Argentosalz in Lösung in chemisch nachweisbarer Menge nicht existenzfähig zu sein scheint, dagegen gibt es tat-

sächlich Salze eines niederwertigern Silbers, ich brauche nur an das Silbersubchlorid und das Silbersubfluorid zu erinnern.

Zur Ausführung des Versuches wurde ein Glasgefässchen der frühern Form angefertigt, das aber an Stelle des verkupferten Platinblechs ein Silberblech enthielt. Als Lösung diente eine 1 %ige Lösung von Silbernitrat (aus geschmolzenem Salz hergestellt). Das Gefäss wurde dann mit gut gewaschenem CO_2 durch- und ausgespült und abgeschmolzen.

Schon der Versuch, vor dem Schütteln die Potentialdifferenz zwischen Silber und Platin zu bestimmen, scheiterte mit der bisher angewendeten Methode. Für ein Kompensationsverfahren hat sich hier in Anbetracht der sicherlich äusserst geringen Menge von etwaigem Argentosalz die Kapazität des verwendeten Kapillarelektrometers als zu gross erwiesen. Hier konnte nur durch Messung mittels Quadrantenelektrometers Aufschluss erwartet werden.

Übertragungsversuche mit Kupfer, Silber und Zink.

1. Kupfer.

Ich habe deshalb im folgenden Hauptteil der vorliegenden Arbeit das Kapillarelektrometer überhaupt verlassen und habe die Potentialdifferenzen direkt mit einem Dolezalekschen Elektrometer gemessen, das mit Hilfe eines Weston-Normalelements geeicht wurde. Die Nadel war durch die 220 Volt der städtischen Zentrale geladen, der Nullpunkt wurde vor und nach der Messung bestimmt.

Zur Erprobung der Messmethode und anderseits um festzustellen, ob nicht vielleicht auch beim Kupfer und Quecksilber durch die Verwendung des Kapillarelektrometers die Resultate anfechtbar erscheinen müssen, wurde zuerst die Messung am Kupfer mittels Quadrantenelektrometers wiederholt. Tabelle 5 zeigt, dass auch bei dieser Methode die gleichen Ergebnisse erzielt wurden wie früher. Die Elektroden, eine blanke und eine verkupferte, waren vorher polarisiert worden, die Lösung ist die gleiche wie bei den Versuchen 1 und 2.

Mit Beginn des Schüttelns fällt π rasch von ca. 500 auf 200 Millivolt, vermutlich infolge Entfernung der Gasbeladung am Platinblech, dann erfolgt die Einstellung allmählich, diesmal in $1^1/_2$—2 Stunden. Erholung und Wiedereinstellung durch erneutes Schütteln zeigen sich auch hier.

Tabellen 6 und 7 zeigen die Verhältnisse der Einstellung, wenn vorher mit 8 Milliampères im einen Falle 15, im andern 60 Sekunden lang polarisiert worden war.

Im einen Falle war π auf 531, im andern 580 Millivolt angestiegen und fällt auf 0 Millivolt in 17, bzw. 30 Minuten.

Die Resultate stimmen also völlig mit den im ersten Abschnitt erhaltenen überein, jetzt konnte daher versucht werden, mit dieser Methode die Übertragung des Silberpotentials auf Platin zu beobachten.

Tabelle 5.

Zeit	π in Millivolt	Bemerkungen
10 35	514	Vor dem Schütteln.
10 40	—	Beginn des Schüttelns.
10 43	201	—
10 45	111	—
10 52	79	—
10 55	56	—
10 58·5	23	Zimmertemperatur 19°.
11 00	11	—
11 02	8	—
11 04	4	—
11 06	4	—
11 07	3	—
11 10	2	—
11 14	1	—
11 16	1	—
11 21	0	Schütteln.
11 24	0	Abgestellt.
—	—	Erholung.
11 25	0	—
11 28	4	—
11 30	4	—
11 37	4	—
11 38	2	Schütteln.
11 45	0	—
11 49	0	—

Tabelle 6.

Zeit	π in Millivolt	Bemerkungen
—	0	Vor der Polarisierung.
3 11	531	Nach 15 Sekunden langer Polarisierung vor dem Schütteln.
3 12	24	Beginn des Schüttelns.
3 14	12	—
3 16	7	—
3 18	3	—
3 20	2	—
3 25	1	—
3 28	0	Abgestellt.

Tabelle 7.

Zeit	π in Millivolt	Bemerkungen
—	0	Vor der Polarisierung.
3 55	ca. 580	Nach 60 Sekunden langer Polarisierung.
3 56	60	—
4 00	22	—
4 10	5	—
4 17	3	—
4 20	2	—
4 25	0	Abgestellt.

2. Silber.

Das frühere Gefäss, das samt Füllung aufbewahrt worden war, wurde wieder auf die Schüttelvorrichtung gebracht.

Nun ergab sich ein ganz anderes Bild, Tabelle 8 gibt hierüber Aufschluss.

Tabelle 8

Zeit	π in Millivolt	Bemerkungen
11 17	21	Schütteln beginnt.
11 11	20	—
11 25	19	—
11 29	18	—
11 33	17	Einstellung völlig ruhig.
11 51	16	—
12 03	14	—
12 06	13	—
12 30	12	—
↓	↓	—
2 46	7	—
5 09	5	—
7 30	4	—
10 30	3	Schluss.

Die anfängliche Potentialdifferenz von 21 Millivolt zwischen Silber und Platin verschwindet tatsächlich allmählich, wenn auch sehr viel langsamer, als beispielsweise die zwischen Quecksilber und Platin. Ich vermute, dass daran eben die sehr geringe Menge des Argentosalzes, das doch als Überträger zu denken ist, mitspielt. Als die Potentialdifferenz auf drei Millivolt gesunken war, wurde der Versuch abgebrochen.

Es besteht aber kein Zweifel darüber, dass ebenso wie die Potentiale von Kupfer und Quecksilber, auch das des Silbers sich auf Platin übertragen lässt, vermutlich, indem die zur Einstellung des Gleichgewichts zwischen Silber und Silbernitrat notwendige, wenn auch äusserst geringe Menge eines Argentosalzes das Silberpotential chemisch

überträgt, d. h., auch am Platin erreicht die Lösung bald die Tendenz zur Metallabscheidung. Zur Stütze meiner Anschauung kann ich vorbringen, dass es Silbersubsalze gibt, die bei sehr grosser Unbeständigkeit die Eigenschaft haben, in Silbermetall und gewöhnliches Salz zu zerfallen.

Was ich bis jetzt für Kupfer, Quecksilber und Silber habe zeigen können, wird sich wohl auch beim Gold und andern nicht wasserzersetzenden Metallen beobachten lassen.

3. Zink.

Dagegen erscheint es sehr fraglich, ob z. B. das Potential von Zink sich wird auf Platin übertragen lassen. Der Versuch der Tabelle 9 wurde angestellt, um diese Frage zu beantworten.

Tabelle 9.

	Zeit	π in Millivolt	Bemerkungen
I. Tag:	11 50	1813	—
	11 51	—	Beginn des Schüttelns
	11 52	1642	—
	11 54	1527	—
	11 56	1461	—
	12 06	1383	—
	4 25	1353	—
	8 11	1349	—
	1 20	1320	Abgestellt.
II. Tag:	—	—	Schüttelpause bis 7h15 vorm.
	7 15	1339	—
	10 37	1282	—
	8 02	1016	—
	10 25	1012	Abgestellt.
III. Tag:	—	—	Schüttelpause bis 7h30 vorm.
	8 30	963	—
			—
	5 30	769	—
	9 50	759	Abgestellt.
IV. Tag:	—	—	Schüttelpause bis 8h20 vorm.
	8 20	715	—
			—
	7 35	680	Abgestellt.
V. Tag:	—	—	Schüttelpause bis 7h40 vorm.
	7 40	669	—
			—
	6 20	564	Abgestellt.
	Schwankt zwischen		—
		570	—
und		552	—

Die eine Elektrode des bisherigen Gefässes war galvanisch verzinkt, die andere blank. Als Elektrolyt diente $^1/_1$-norm. Lösung von Zinksulfat.

Das Gefäss wurde, wie bisher, erst mit CO_2 durchgespült, dann zugeschmolzen.

Innerhalb fünf Tage andauernden Schüttelns sank π von 1813 Millivolt auf Werte zwischen 570 und 552 und blieb da stehen, näherte sich also nicht dem Werte Null.

Amalgamiertes Zink in $^1/_1$-norm. $ZnSO_4$ gegen die Platinschwarzwasserstoffelektrode ebenfalls in $^1/_1$-norm. $ZnSO_4$ gemessen, ist um 569 Millivolts unedler als Wasserstoff. 569 liegt zwischen den obigen Werten 570 und 552, das Platin sinkt also nur bis auf die Stufe des Wasserstoffs. Ob die Einstellung hier ebenfalls unter Mitwirkung von Spuren eines niederwertigen Zinksalzes oder durch Okklusion von durch das Zink allmählich entwickeltem Wasserstoff sich vollzogen hat, diese Frage möchte ich offen lassen.

Allgemein scheint auf Grund der Ergebnisse dieses Abschnittes die Tatsache zu bestehen, dass die Potentiale der Metalle, die im allgemeinen edler sind als der Wasserstoff, auf Platin sich durch Vermittlung des Elektrolyten übertragen lassen. Die Metalle, die unedler sind als Wasserstoff, vermögen, sei es durch Vermittlung der Lösung oder des Gasraumes, das Potential des Platins nur bis zum Potential des Wasserstoffs herabzudrücken.

Nach dieser Orientierung über das Gesamtgebiet wollen wir zur Vertiefung unserer Vorstellung zum Kupfer zurückkehren.

Spezielle Untersuchungen am Kupfer.

1. Änderung des Elektrolyten.

Die bisherigen Versuche mit Kupfer wurden mit Kuprisulfatlösungen angestellt, die nach Eintritt des Gleichgewichts nur wenig Kuprosalz enthalten.

Anders liegen die Verhältnisse z. B. bei Verwendung von Kupferchloridlösungen. Ist Gleichgewicht mit Kupfer eingetreten, so besteht die Lösung vorwiegend aus Kuprochlorid, d. h. Kupferchlorür, und enthält nur in sehr geringer Menge Kuprichlorid, Kupferchlorid. Es war deshalb nicht ohne Interesse, zu sehen, ob und wie sich das Potential des Kupfers in kupferchloridhaltiger, chlorwasserstoffsaurer Kupferchlorürlösung auf Platin übertragen lässt.

Zu diesem Zwecke diente wieder das Gefäss der Versuche 1 und 2, die eine Elektrode war gut verkupfert, die andere blank. Als Elektrolyt wurde zweifach normale, mit Kupferchlorür fast gesättigte Salzsäure, verwendet. Die Lösung war keineswegs vor Luftsauerstoff geschützt gewesen,

enthielt somit auch Kupferchlorid. Von dieser Lösung wurde eingefüllt und dann wurde das Rohr, ohne dass vorher die Luft durch Kohlensäure verdrängt worden wäre, abgeschmolzen. Fraglich war, ob der Gehalt des Gefässes an Salzsäure und das Elektrodenkupfer ausreichen würden, um allen Sauerstoff zu absorbieren.

Tabelle 10.

Zeit	π in Millivolt	Bemerkungen
11 25	220	Beginn des Schüttelns
12 00	183	—
1 00	170	—
2 00	160	—
6 15	135	—
9 10	118	—
11 10	101	—
11 45	94	—
—	—	Schüttelpause bis morgens.
7 40	79*	*Fortschritt ohne Schütteln.
9 40	64	—
11 30	30	—
12 13	20	—
2 00	11	—
4 52	6	—
7 30	4	—
10 50	3	—
11 50	2	Abgestellt.

Vor dem Schütteln betrug die Potentialdifferenz 220 Millivolt und verringerte sich innerhalb 12 Stunden während des Schüttelns auf 94 Millivolt. Über Nacht war noch ein kleiner Fortschritt zu verzeichnen, π sank lediglich infolge Diffusion und Konvektion weiter auf 79 Millivolt. Nach Wiederbeginn des Schüttelns sank dann π abermals allmählich innerhalb 16 Stunden bis auf zwei Millivolt, hierauf wurde der Versuch abgebrochen. Im ganzen waren zur Übertragung des Potentials über 28 Schüttelstunden erforderlich gewesen.

Diese langsame Einstellung war dem Umstand zuzuschreiben, dass sich das Kupfer fast ganz mit einer dünnen weisslichen Schicht von Kupferchlorür bedeckt hatte, das sich nur langsam löste; dadurch war die Berührungsfläche zwischen der chloridhaltigen Lösung und dem Metall ausserordentlich gering geworden. Da die Einstellungsgeschwindigkeit u. a. auch der Berührungsfläche, der Reaktionsfläche proportional ist, so ist die Langsamkeit der Einstellung verständlich.

Der Versuch der Tabelle 9 ergibt, dass die Übertragung des Kupferpotentials auf Platin ebenso wie unter Vermittlung des Kuprosulfats durch die Vermittlung des Kuprochlorids erfolgen kann.

2. Verfolgung der Einzelpotentiale.

Es handelte sich jetzt darum, zu beweisen, dass die bisher stets gemachte Voraussetzung, dass während der Einstellung die Änderung des Potentials sich im wesentlichen am Platin vollzieht und nicht am andern, unedlern Metall, richtig war. Die Beobachtung der Einzelpotentiale gemessen gegen eine unveränderliche Vergleichselektrode, war hierzu der geeignete Weg.

Das Schüttelgefäss bekam hierzu die Form der Fig. 2. Die Elektrode wird seitlich eingeführt, unten endigt das weite Gefäss in eine Kapillare, über die ein Schlauch geführt ist. Der mit Elektrolyt gefüllte, aber abgequetschte Schlauch führte zur Vergleichselektrode.

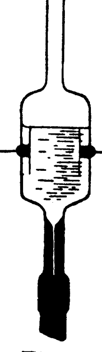


Fig. 2.

Von den beiden Platinelektroden von 1 qcm einseitiger Fläche war die eine gut verkupfert, die andere blank. Als Elektrolyt diente eine Lösung, die in bezug auf Schwefelsäure $^1/_1$-norm., in bezug auf $CuSO_4$ $^1/_4$-norm. war. Sie wurde hergestellt aus 50 ccm $^2/_1$-norm. H_2SO_4, 25 ccm $^1/_1$-norm. $CuSO_4$ und 25 ccm destilliertem Wasser. Der Verbindungsschlauch enthielt ausserhalb des Quetschhahns $^1/_1$-norm. H_2SO_4, als Vergleichselektrode diente Quecksilber unter $^1/_1$-norm. mit Hg_2SO_4 gesättigter Schwefelsäure.

Das Gefäss wurde mit Lösung beschickt, von oben mit CO_2 ausgespült und dann abgeschmolzen. Hierauf wurde es an der Schüttelvorrichtung befestigt und die untere Kapillare mit der Vergleichselektrode durch den mit $^1/_1$-norm. Schwefelsäure gefüllten Schlauch verbunden. Von den beiden Elektroden und der Vergleichselektrode führten Drähte zu einer Umschaltvorrichtung. Die Messung geschah auch hier wie ferner mit einem Dolezalekschen Quadrantenelektrometer.

Tabelle 11.

Zeit	Hg/Cu	Hg/Pt	π in Millivolt Pt/Cu	Bemerkungen
4 30	+ 382	— 14	+ 396	—
4 42	—	—	—	Beginn des Schüttelns.
4 45	+ 382	+ 105	+ 277	—
4 49	+ 382	+ 248	+ 134	—
5 02	—	+ 286	—	—
5 05	+ 383	—	—	—
5 15	—	+ 353	+ 29	—
5 22	+ 383	+ 370	+ 13	—
6 55	+ 382	—	—	—
7 50	+ 382	+ 381	+ 1	Abgestellt.

Die Schaltung war so eingerichtet, dass nacheinander die Potentialdifferenzen: Vergleichselektrode—Kupfer (in Tabelle 10 mit *Hg*|*Cu* bezeichnet), Vergleichselektrode—Platin (*Hg*|*Pt*) und Platin—Kupfer (*Pt*|*Cu*) gemessen werden konnten. Die Potentialdifferenzen sind in allen drei Fällen in Millivolts angegeben, die Zahlen sagen, um wieviel edler die erstgenannte Elektrode ist als die zweitgenannte.

Der Versuch der Tabelle 10 zeigt, dass die Potentialdifferenz *Hg*|*Cu* nach Vollendung der Einstellung immer noch + 382 Millivolt beträgt, dass sich also, da der Potentialsprung am Quecksilber der Vergleichselektrode konstant ist, der Potentialsprung am Kupfer sich auch nicht geändert haben kann, dass also, wie erwartet, die ganze Änderung am Platin sich vollzieht.

Die nächste Kolumne unter *Hg*|*Pt* bestätigt dies. Anfangs um 14 Millivolt edler als das Quecksilber wird das Platin schliesslich nach $3^1/_2$ Stunden um 381 Millivolt unedler als das Quecksilber, genau so unedel wie das Kupfer von vornherein schon war.

Die dritte Kolumne zeigt schliesslich, dass entsprechend den beiden Einzelbefunden die Potentialdifferenz zwischen Platin und Kupfer von + 396 Millivolt in $3^1/_2$ Stunden auf + 1 Millivolt heruntergeht.

3. Übertragung ohne CO_2-Atmosphäre.

Wenn nun auch nicht anzunehmen war, dass bei dem Vorgang der Potentialübertragung das CO_2 irgend eine wesentliche Rolle spielte, so war es immerhin wünschenswert, zu wissen, wie der Vorgang sich ohne dessen Gegenwart abspielte. Um dies zu prüfen, wurden zur Aufnahme der Elektroden und der Lösung kleinere, aber starkwandige Gefässchen von der Form der Fig. 3 angewendet. Die Elektroden bestanden nur noch aus 5 mm langen Platindrahtenden, die eine war verkupfert, die andere blank. Die Kugel wurde zur Hälfte mit der Lösung des vorigen Versuches beschickt, dann wurde sie in 25° warmes Wasser gesetzt.

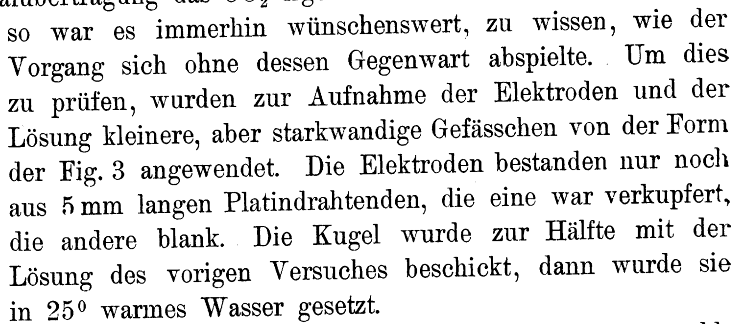


Fig. 3.

Währenddessen wurde am Rohr mit der Wasserstrahlpumpe gesaugt und die Lösung kurze Zeit im Sieden erhalten. Nach dem Abschmelzen des Glasrohres befand sich in dem Raum über der Lösung also nur noch Wasserdampf.

Als nach zweitägigem Stehen in diesem Zustande π gemessen wurde, ergab sich dafür der Wert Null. Lediglich durch Diffusion und Konvektion war also inzwischen die Einstellung erfolgt. Zur Ausführung eines Versuches musste daher erst polarisiert werden.

8 Milliampères wurden 30 Sekunden lang zur Wiederherstellung des anfänglichen Potentialunterschiedes durchgesendet. An der Kathode schied sich noch etwas mehr Kupfer ab, an der Anode entwickelte sich ein grosses Gasvolumen, das rasch in den obern Gasraum enteilte, da der Druck in dem Gefässchen ein sehr niedriger war.

Tabelle 12.

Zeit	π	t	Bemerkungen
9 55	ca. 480 ↓	—	Beginn des Schüttelns.
9 56	22	16°	—
10 00	16	—	—
10 07	15	—	—
10 20	5	17°	—
10 24	3	—	—
1 10	2	—	—
2 55	1	18°	Abgestellt.

Vor Beginn des Schüttelns betrug π etwa 480 Millivolt, sank jedoch mit Beginn des Schüttelns sofort herab auf 22 Millivolt. Der Rest der Einstellung ging aber nicht schneller wie bei den unter CO_2 angestellten Versuchen, eher langsamer. Der rasche Abfall, am Anfang von 480 auf 22 Millivolt, kommt wohl daher, dass das Gas sehr rasch nach oben entwich und nur wenig vom Platin okkludiert wurde. Anderseits ist dabei auch die Lösung selbst wenig verändert worden, so dass gar nicht alles Kuprosulfat der Lösung oxydiert war.

In der verhältnismässig langen Zeit, die dann verstrich, bis die Potentialdifferenz auf 1 Millivolt gesunken war, wurde allmählich der bei der Polarisation nach oben entwichene Sauerstoff wieder absorbiert, dann erst konnte sich die maximale Kuprosulfatkonzentration erhalten. Man ersieht aus diesem Versuche, dass tatsächlich die Gegenwart von CO_2 entbehrlich ist, der etwas andere Verlauf der Einstellung unter vermindertem Druck ist völlig erklärlich.

Um eine grössere Kontrolle über die Temperatur im Schüttelgefäss zu haben, war dieser Versuch in der Weise ausgeführt worden, dass das Gefässchen in einem Petroleumbad geschüttelt wurde. Die Temperatur des Petroleumbades stieg dabei annähernd zusammen mit der Zimmertemperatur von 10 Uhr vormittags bis 3 Uhr nachmittags von 16 auf 18°.

Vermutlich verlangsamt der gleichzeitige Temperaturanstieg die Einstellung, da das Gleichgewicht an der Kupferfläche der Temperaturänderung folgen kann, weil es sich unmessbar schnell der neuen Temperatur anpasst, wogegen das Platin nachhinkt, bis die ganze Lösung für die

neue, höhere Temperatur wieder mit Kuprosulfat gesättigt ist. Im folgenden Abschnitt soll die Richtigkeit dieser Überlegung geprüft werden.

4. Einfluss der Temperatur.

Im letzten Versuch war die Einstellung bis auf ein Millivolt vorgeschritten. Das Gefässchen wurde nun in diesem Zustand in ein kleines mit Petroleum gefülltes Becherglas, das ein Thermometer und eine Rührvorrichtung enthielt, gebracht. Das Gefässchen selbst blieb in Ruhe und konnte nicht bewegt werden.

Das Becherglas stand in einer grössern Schale, in die Wasser von verschiedener Temperatur gebracht werden konnte. Die Temperatur des äussern Wassers übernahm also erst das Petroleum und von diesem aus die Lösung im Glasgefässchen.

Aussen befand sich zunächst Wasser von Zimmertemperatur, das Petroleum und der Kugelinhalt des Glasgefässchens hatte 17°.

Es sollte nun also der Einfluss der Temperatur auf Sinn und Grösse der Spannungsänderung beobachtet werden, ohne dass das Gefäss bewegt wurde, damit kein Ausgleich durch das Kuprosulfat herbeigeführt würde.

Wie Tabelle 13 zeigt, ist zunächst die Potentialdifferenz 1 Millivolt. Nun wird das Becherglas mit dem Petroleum von aussen durch heisses Wasser erwärmt. Mit der Temperatur steigt die Potentialdifferenz bis auf 41 Millivolt bei 50°, und zwar wird hierbei Platin wieder edler als Kupfer. Die Ursache ist wohl folgende: Am Kupfer bleibt die Lösung stets im Gleichgewicht, mit steigender Temperatur löst sie Kupfer auf unter Bildung von Kuprosulfat, so dass stets die Tendenz zur Metallabscheidung besteht, oder, wie man auch sagen kann, am Kupfer steigt mit zunehmender Temperatur die Konzentration des Reduktionsmittels, des Kuprosulfats.

Tabelle 13.

Zeit	*Pt/Cu* π	*t*	Bemerkungen
4 00	1	17°	—
4 04	—	—	Beginn des Erwärmens ohne Schütteln.
4 05	6	30	
4 06	14	41	
4 07	27	46	
4 08	34	—	
4 09	—	50	
4 10	40	—	
4 11	41	50·5	
4 14	41	49·5	

Am Platin hingegen kann die Konzentration des Kuprosulfats nicht steigen, weil das Platin kein Kupfer abgeben kann. Es entsteht also eine Konzentrationskette in bezug auf das Kuprosulfat, die das Auftreten des Potentialunterschieds verursacht. Wahrscheinlich wird hierbei die Kupferelektrode unedler, weil die Konzentration des Reduktionsmittels an ihr zunimmt, während die Platinelektrode sich weniger ändert.

Wenn der Versuch der Tabelle 13 richtig angestellt war, so musste diese Potentialdifferenz beim Abkühlen wieder verschwinden, es musste der alte Wert wieder erreicht werden. —

In das äussere Gefäss kam nun Wasser von Zimmertemperatur. Mit fallender Temperatur fiel auch die Potentialdifferenz, bis sie bei 18·2^{0} wieder auf ein Millivolt, den alten Wert, herabgesunken war. Da beide Elektroden im gleichen Elektrolyten stecken, so ist unzweifelhaft, dass das Auftreten einer Potentialdifferenz in einer für eine bestimmte Temperatur eingestellten Kombination infolge Temperatursteigerung entweder nur einer Änderung des Potentialsprungs am Kupfer oder vielleicht auch einer Änderung beider Potentialsprünge zuzuschreiben ist, wobei im letztern Falle die Differenz der Änderungen den Anschein hervorruft, als habe sich das Kupfer vom Platin entfernt. Eine Potentialdifferenz an der Berührungsstelle zweier verschieden warmer Flüssigkeiten kommt hier nicht in Betracht. Ich möchte nicht vergessen, darauf hinzuweisen, dass die in den Tabellen 13 und 14 notierten Zwischenwerte sämtlich nachhinken, wie man leicht ersieht, wenn man die Potentiale für gleiche Temperaturen vergleicht. Das Thermometer zeigt eben nur die Temperatur im Petroleum, nicht aber die im Innern des Kugelgefässes an. Dagegen sind die Werte, $\pi = 1$ für 17—18^{0} und $\pi = 41$ für 50^{0}, zuverlässig, sie zeigen uns, dass in der Tat mit zunehmender Temperatur eine Potentialdifferenz wieder auftritt, und zwar in dem erwarteten Sinne, und dass sie mit abnehmender Temperatur wieder verschwindet.

Tabelle 14.

Zeit	π	t	Bemerkungen
4 17	—	—	Beginn der Abkühlung ohne Schütteln.
4 18	40	46^{0}	↓
4 20	25	30	
4 21	17	26	
4 22	10	22	
4 23	5	—	
4 24	2	—	
4 25	2	19	
↓			
4 29	1	18·2	

Es lag nahe, sich zu fragen, was geschieht denn, wenn ich eine z. B. bei 17° eingestellte Kombination noch tiefer abkühle, tritt da eine Potentialdifferenz im umgekehrten Sinne auf wie beim Erwärmen oder nicht? Die Antwort, die man sich geben musste, war die, es wird keine Potentialdifferenz auftreten, denn die gesamte Lösung ist bei 17° an Kuprosulfat gesättigt, und bei der Abkühlung wird überall, abgesehen von vorübergehenden Übersättigungszuständen, Kupfer ausfallen, die Lösung selbst bleibt überall an Kuprosulfat gesättigt. Ein diesbezüglicher Versuch bestätigte die Richtigkeit dieser Antwort, ich bemerkte beim Abkühlen auf 0° keine Potentialdifferenz.

Die Ursache der Potentialübertragung.

1. Theoretisches.

Wir haben in den bisherigen Abschnitten gesehen, dass die Potentiale von Kupfer, Quecksilber und Silber sich auf Platin übertragen lassen, und haben insbesondere beim Kupfer festgestellt, dass das Verschwinden der Potentialdifferenz lediglich der Änderung des Potentialsprungs am Platin zuzuschreiben ist. Wir sind zur Überzeugung gekommen, dass die Potentialgleichheit darauf beruht, dass auch am Platin die Lösung schliesslich die Maximalkonzentration an Kuprosulfat erhält, d. h. die Tendenz zur Metallabscheidung bekommt. Der Einfluss der Temperaturerhöhung ist in der Tat der erwartete, die bei niederer Temperatur erreichte Potentialgleichheit verschwindet beim Erwärmen und kehrt beim Abkühlen wieder.

Wenn bei Eintritt der Potentialgleichheit also die Lösung am Platin die Tendenz zur Metallabscheidung bekommen hat, so dürfen wir annehmen, dass auf dem Platin auch Spuren von Kupfer abgeschieden sind. Kupfer ist unedler als Platin; wenn es sich als solches auf dem Platin befindet, ist ohne weiteres klar, dass die Platinelektrode jetzt als Kupferelektrode fungiert, und dass darin die Ursache der Potentialgleichheit gesehen werden darf.

Man wird sich nun im Hinblick auf die kontinuierliche Einstellung des Platins weiter fragen, wie kommen denn alle diese andern Potentiale zustande, die das Platin annimmt von dem Punkte an, wo es aufhört, Sauerstoffelektrode zu sein, bis zu dem Punkte, wo sich auf ihm aus der Lösung Kupferspuren abscheiden?

Man kann antworten, durch das Auftreten eines Reduktionsmittels nimmt die Sauerstoffkonzentration auf dem Platin immer mehr ab und erreicht schliesslich den Wert Null. Jetzt gibt die an Kuprosulfat noch

keineswegs gesättigte Lösung bereits Kupfer ab unter Bildung äusserst kupferarmer Platinkupferlegierungen. Die Energie, die bei der Abgabe von Kupfer vor der Sättigung aufgewendet wird, wird bei der Legierungsbildung wieder gewonnen, bzw. der ganze Vorgang verläuft überhaupt im Gleichgewicht. Mit Zunahme der äussern Kuprosulfatkonzentration entstehen immer kupferreichere Legierungen[1]), bis schliesslich bei der Sättigung an Kuprosulfat auch freies Kupfer auftritt.

Hierbei wird das Potential der Platinelektrode immer unedler, von der Sauerstoffelektrode abnehmender Sauerstoffkonzentration[2]) über die Legierungselektrode mit zunehmender Kupferkonzentration bis zur Kupferelektrode. Die elektrolytische Lösungstension des gelösten Sauerstoffs nimmt mit seiner Konzentration ab, diejenige des legierten Kupfers mit seiner Konzentration in der Legierung zu, bis die Lösungstension des reinen Kupfers als Maximalwert erreicht ist.

Theoretisch einfacher aber erscheint es mir, das Platin hier einfach als eine Kupri-Kuprosalzelektrode aufzufassen in Anlehnung an die Ferricyan-Ferrocyanelektrode[3]), die Legierungselektrode kann dann immerhin als das Ergebnis der Aufladung des Platins durch die Kupri-Kuprosulfatmischung betrachtet werden[4]).

Im Laufe des Einstellungsvorgangs würde an der Platinelektrode andauernd die Konzentration des Kuprosulfats, des Reduktionsmittels, zunehmen, bis das Verhältnis $\frac{[CuSO_4]}{[Cu_2SO_4]}$ am Platin dasselbe geworden ist, wie es am Kupfer von vornherein war; dann ist, wie wir gesehen haben, das Platin ebenso unedel geworden wie das Kupfer, es fungiert ebenfalls als Kupferelektrode, und damit ist jede Ursache für einen Potentialunterschied zwischen Kupfer und Platin, wenn beide in demselben Gemenge von Kupri- und Kuprosulfatlösung stecken, fortgefallen.

Rückwärts aber darf man jetzt noch sagen, auch die Kupferelektrode ist gar nichts anderes als eine Kupro-Kuprisulfatelektrode mit dem Konzentrationsmaximum an Kuprosulfat, der Unterschied gegenüber der eingestellten Platinelektrode besteht nur

[1]) Vgl. die Amalgamketten von G. Meyer: Diese Zeitschr. **7**, 477 (1891).

[2]) bzw. von der platinsalzbespülten zur platinsalzfreien Platinelektrode. Vgl. die Warburgsche Theorie der Luft- und Vakuumketten: Jahn, Elektrochemie S. 200ff.

[3]) Vgl. Peters, Diese Zeitschr. **26**, 193 (1898).

[4]) Als Ergebnis kann ebensogut eine Wasserstoffbeladung veränderlicher Konzentration gedacht werden, namentlich falls sich zeigen sollte, dass sich auch auf Kohle diese sogen. Legierungspotentiale aufdrücken lassen. Vgl. Nernst, Theoret. Chemie S. 710.

darin, dass sie zufällig aus Kupfer, jene aus Platin besteht, beiden drückt die umgebende Lösung ein Potential auf, das wir Kupferpotential nennen.

Zur Stütze dieser Auffassungsmöglichkeit muss ich zeigen, dass tatsächlich die kontinuierliche Potentialübertragung durch ein dauernd wechselndes Verhältnis von Kupro- zu Kuprisalz am Platin erfolgt. Ich will dies in der Weise tun, dass ich nachweise, dass zu jedem Verdünnungsgrade einer Kuprosulfat-Kuprisulfatlösung ein bestimmtes Potential, und dass zum Konzentrationsmaximum an Kuprosulfat das Kupferpotential gehört.

2. Apparatur.

Die verwendete Apparatur ist in Fig. 4 dargestellt. Sie besteht aus einem Kippschen Apparat (*a*) zur Entwicklung von Kohlendioxyd aus Marmor und Salzsäure, zwei Waschflaschen (*b*) mit angesäuertem

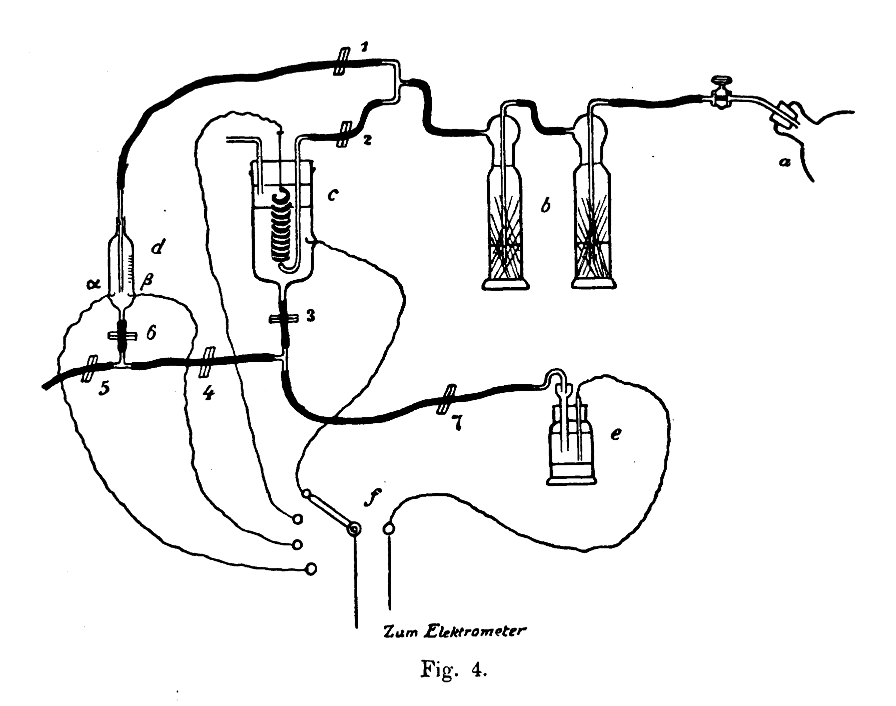


Fig. 4.

Kuprisulfat und Bündeln von dünnen Kupferdrähten, aus dem Vorratsgefäss (*c*), dem kalibrierten kleinen Gefäss (*d*), einer Merkurosulfat-Vergleichselektrode (*e*) und der Umschaltvorrichtung (*f*).

Das Vorratsgefäss (*c*) war oben mit einem paraffinierten Kork

verschlossen, unten konnte ein Schlauch angesetzt werden. Durch den Kork ging ein unten umgebogenes Glasrohr zum Durchleiten von Kohlendioxyd, ein kurzes zweites Rohr liess es dann aus dem Gefäss entweichen. Am Kork war ferner eine leicht entfernbare, locker gewickelte Spirale aus Kupferdraht befestigt, durch deren Inneres die Kohlendioxydblasen aufstiegen. In das Gefäss eingeschmolzen war auf der rechten Seite ein kleines Häkchen aus Platindraht.

Das zylindrische, kalibrierte Gefäss *d* lief oben und unten in ein Stück Glasrohr aus. Unten war ein Schlauch übergeschoben, oben ein gut passendes, bis nach unten reichendes und verschiebbares Glasröhrchen eingeführt. Rechts und links unten war je ein Platinhäkchen eingeschmolzen. Vom untern Quetschhahn ab bis zum untersten Strich der Teilung enthielt das Gefäss 10 ccm. Von dem untersten Strich ab aufwärts bedeutete jeder weitere Strich 1 ccm, die Teilung reichte bis zu 20 ccm.

Die Merkurosulfatvergleichselektrode (*e*) enthielt Quecksilber unter $^1/_1$-norm. mit Hg_2SO_4 gesättigter Schwefelsäure. Die Schaltvorrichtung bei *f* gestattete nacheinander das Platindrähtchen am Vorratsgefäss, die Kupferspirale darin, das Platinhäkchen β und das Platinhäkchen α im kleinen Gefäss mit dem einen Quadranten des Elektrometers zu verbinden, während der andere dauernd mit dem Quecksilber der Vergleichselektrode verbunden war.

Die in der Anordnung verwendeten Schläuche waren neu und gut gereinigt, aussen zur Erhöhung der Dichtigkeit mit Vaseline gefettet.

Die aus dem Kippschen Apparat austretende Kohlensäure durchströmte erst die beiden Waschflaschen, wo sie von allem befreit werden sollte, was von der eigentlichen Kupferlösung in den Gefässen *c* und *d* hätte absorbiert werden können, insbesondere also von Sauerstoff und mitgerissenem HCl.

Von da aus gelangte sie zu einem T-Stück, das einerseits mit dem Rohr im Vorratsgefäss *c*, anderseits mit dem in das kleine Gefäss *d* eingeschobenen Glasröhrchen verbunden war. Die Quetschhähne 1 und 2 gestatteten Absperrung und Regulierung. Aus dem Vorratsgefäss entwich dann die Kohlensäure, wie schon erwähnt, durch das kurze Rohr links ins Freie, aus dem kleinen Gefäss trat sie oben an der nicht dicht schliessenden Einschiebestelle aus.

Das untere Ende des Vorratsgefässes war mit einem T-Stück verbunden, welches die Kommunikation der Lösung einerseits mit der Vergleichselektrode, anderseits mit einem zweiten T-Stück unterhalb des kleinen Gefässes gestattete. Dieses zweite T-Stück war nach oben

mittels Schlauch mit dem kleinen Gefäss, nach links mittels Schlauch mit dem Freien verbunden.

Mehr oder weniger abgesperrt konnten werden die unten an den Gefässen *c* und *d* angesetzten Schläuche durch die Quetschhähne 3, bzw. 6, das Verbindungsstück durch den Quetschhahn 4 und das Auslaufstück durch den Quetschhahn 5. Der zur Vergleichselektrode führende Schlauch blieb nach einmaliger Füllung dauernd fast völlig durch den Quetschhahn 7 abgequetscht, er sollte ja lediglich die leitende Verbindung zwischen den Gefässen und der Vergleichselektrode vermitteln.

Um eine eventuelle spätere Verwendung der Resultate zu erleichtern, verwendete ich zur Untersuchung die Kuprisulfatlösung von einer Konzentration, für die Abel[1]) die Werte für den Quotienten $\frac{[CuSO_4]}{[Cu_2SO_4]}$ direkt bestimmt hatte. Eine solche Lösung war eine angesäuerte Kuprisulfatlösung, die in bezug auf freie Schwefelsäure normal war, anderseits 0·3878 g-Moleküle $CuSO_4$ im Liter enthielt.

Hierzu wurden in Kolben von 1000 ccm 500 ccm $^2/_1$-norm. H_2SO_4 hineingegeben, dazu 96·79 g $CuSO_4 + 5 H_2O$ (chemisch rein) und destilliertes Wasser bis zur Marke. Die 1000 ccm Lösung enthielten jetzt 1 g-Äquivalent = 0·5 g-Moleküle H_2SO_4 und 0·3878 g-Moleküle $CuSO_4$.

Für diese Lösung ist bekannt, dass sie bei 25° in Berührung mit Kupfer nach erfolgter Sättigung enthält:

0·3840 Mole $CuSO_4$ und 0·0038 Mole Cu_2SO_4,

der Quotient $\frac{[CuSO_4]}{[Cu_2SO_4]}$ hat demnach den Wert 100.

Von dieser an Kuprosulfat gesättigten Lösung ausgehend, gelangt man durch Verdünnen mit dem gleichen Volumen kuprosulfat-, aber auch sauerstofffreier Kuprisulfatlösung zu einer halbgesättigten Lösung. Für diese ist dann $\frac{[CuSO_4]}{[Cu_2SO_4]} = 200$. Auf diese Weise kann man also das Konzentrationsverhältnis nach der ungesättigten Seite hin beliebig variieren.

3. Herstellung der beiden Lösungen.

Die erste Aufgabe war nun, im Vorratsgefäss (*c*) eine an Kuprosulfat gesättigte Lösung herzustellen. Vorversuche hatten mir gezeigt, dass bei praktischer Dimensionierung, grosse Kupferfläche, kleine Platinfläche, die Einstellung auch beim Durchrühren mit sauerstofffreier Kohlensäure rasch und vollständig erfolgt, dass also das Schütteln eines verschlossenen Gefässes umgangen werden kann.

[1]) Loc. cit.

Das Vorratsgefäss wurde deshalb bis zu $^3/_4$ der Höhe mit der Untersuchungslösung beschickt, bei welcher Gelegenheit auch der Schlauch, der zur Vergleichselektrode führt, gefüllt und bei 7 abgequetscht wurde. Ferner wurden das kleine Gefäss bis zum obern Ende der Teilung und die Schläuche bei 4, 6 und 5 gefüllt und dann abgequetscht.

Quetschhahn 1 war geschlossen, 2 geöffnet.

Wurde nun Kohlensäure entwickelt, so wurde sie erst gewaschen, durchspülte dann die Lösung in *c* und trat hierauf ins Freie. Hierbei sollte die Lösung sich allmählich mit Kuprosulfat sättigen, als Zeichen dafür sollte der anfängliche Potentialunterschied zwischen dem Platindrähtchen und der Kupferspirale verschwinden. Bei der Messung machte sich dies in der Weise geltend, dass der Unterschied für die Werte der Ketten Kupfer—Quecksilber und anderseits Platin—Quecksilber Null wurde.

Tabelle 15.

Zeit	π	Bemerkungen
10 27	129	Platin ist π Millivolt edler als Cu in derselben Lösung.
10 28	—	—
Beginn des Durchrührens mit CO_2		24°.
10 30	158	—
10 33	169	—
10 38	99	Umkehr.
10 40	44	—
10 43	26	—
10 47	19	—
11 01	8	—
11 34	3·5	—
12 10	1	—
12 22	0	—
12 35	0	—
12 59	0	—
1 10	0	—

In der Tabelle 15, die die Daten dieses Versuchs gibt, ist schon berücksichtigt, dass die Potentialdifferenz (Quecksilber unter $^1/_1$-norm. mit Hg_2SO_4 gesättigter H_2SO_4 gegen Kupfer in $^1/_1$-norm. mit 0·3878 Molen $CuSO_4$ im Liter versetzter H_2SO_4) den Wert 0·361 Volt ergab, wobei Quecksilber edler war als Kupfer. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit ist daher in dieser wie in allen folgenden Tabellen angegeben, wieviel Millivolt die betreffende Elektrode edler war als Kupfer in der Untersuchungslösung.

Beim Einsetzen des Korkes auf das Vorratsgefäss hatte ich aus Versehen einen Augenblick mit der Kupferspirale das Platinhäkchen

berührt. In der Tabelle 15 ist dies daran zu bemerken, dass das Platin sich erst noch von der Berührung, dem Kurzschluss, erholt, es wird wieder edler, dann erst von dem durch das Wort „Umkehr“ gekennzeichneten Punkt ab unterliegt sein Potential dem Einfluss der Zusammensetzungsänderung der Lösung.

Anfänglich um 129 Millivolt edler als das Kupfer, steigt es noch innerhalb 6 Minuten bis 169 Millivolt, von da ab fällt es während 2 Stunden auf 0 Millivolt und bleibt auf diesem Punkte. Das heisst, die Lösung ist jetzt an Kuprosulfat gesättigt.

Die Zimmertemperatur betrug 24°, ebenso die Temperatur der Lösung. —

Mit dieser Lösung sollten nunmehr die Versuche angestellt werden. Vorher war jedoch noch eine möglichst sauerstofffreie Kuprisulfatlösung herzustellen.

Tabelle 16.

Zeit	π_α	π_β	
12 35	199	198	π Millivolt edler als *Cu.*
12 57	194	193	—
1 14	194	194	—

Ich hatte erwähnt, dass gleichzeitig mit der Beschickung des Vorratsgefässes auch das kleine Gefäss mit frischer Kuprisulfatlösung bis zur obern Marke angefüllt wurde. Von 12^{35} ab, als die Lösung im Vorratsgefäss eingestellt war, wurde durch Öffnen des Quetschhahns 1 und Hineinschieben des Glasrohrs auch die Lösung im kleinen Gefäss mit sauerstofffreier Kohlensäure durchgerührt und ausgespült, jedoch ohne Gegenwart von Kupfer. Die beiden kleinen Platinelektroden α und β blieben schliesslich dauernd etwa 194 Millivolt edler als *Cu.* Da das Potential nicht mehr weiter sank, so betrachtete ich die Lösung als genügend von Sauerstoff befreit und als verwendungsbereit.

4. Konzentrationsversuche.

Aus dem kleinen Gefäss wurde zunächst bei hochgezogenem Glasrohr durch Öffnen der Quetschhähne 6 und 5 so viel Lösung herausgelassen, dass eben noch 10 ccm zurückblieben. Jetzt wurde bei 6 geschlossen, 3 und 4 geöffnet und der ganze Schlauch einschliesslich der Abzweigung nach 6 auf das sorgfältigste mehrmals mit eingestellter Lösung aus dem Vorratsgefäss ausgespült und schliesslich gefüllt, wonach der Quetschhahn 5 geschlossen wurde.

Durch Öffnen von 6 liess ich jetzt 10 ccm eingestellter Lösung aus dem Vorratsgefäss zu den 10 ccm zurückgebliebener Lösung in das

kleine Gefäss treten, schloss dann 6 und schob das Glasrohr bis ganz hinunter und mischte so die beiden Lösungen durch die Kohlensäure gut durcheinander.

Die Lösung im kleinen Gefäss bestand aus 10 ccm kuprosulfatfreier und 10 ccm damit gesättigter Lösung, war also halb gesättigt.

Die Messung ergab, dass das Platindrähtchen α um 21 Millivolt noch edler als Kupfer (siehe Tabelle 17) war, wenn es in einer Lösung sich befand, deren Sättigungsgrad 0·5 betrug.

Tabelle 17.

Sättigung	π_α	
0·5	21	π Millivolt edler als *Cu*.
0·75	9	—
0·875	4	—
1·0	0	Kupferpotential.

Jetzt wurde das Glasrohr wieder hochgezogen, 4 geschlossen, 6 und 5 geöffnet, bis nur noch 10 ccm Lösung in dem Gefäss waren, dann wurde bei 6 geschlossen.

Nunmehr wurde wieder 3 und 4 geöffnet und der Schlauch samt Abzweigung nach 6 sorgfältigst mit der Lösung aus dem Vorratsgefäss ausgespült. Hierauf verschloss ich 5, öffnete 6 und liess 10 ccm halbgesättigter Lösung hinzusteigen. Hierauf wurde bei 6 verschlossen, das Glasrohr heruntergeschoben, mit CO_2 durchgerührt und dann das Potential des Platins in dieser nunmehr $^3/_4$-gesättigten Lösung (Sättigungsgrad 0·75) bestimmt. Platin war jetzt weniger edel, es war nur noch 9 Millivolt edler als *Cu*.

In der gleichen Weise wurde nun wieder verfahren, 10 ccm kamen heraus, dafür 10 ccm gesättigte Lösung hinein, nach Durchrühren ergab die Messung, dass in dieser $^7/_8$-gesättigten Lösung (Sättigungsgrad 0·875) das Platin nur noch 4 Millivolt edler war als Kupfer. —

Wurde nun aber alle Lösung aus dem kleinen Gefäss entfernt, und nach mehrmaligem Ausspülen durch gesättigte Lösung aus dem Vorratsgefäss ersetzt, so zeigte in dieser gesättigten Lösung das Platin keine Potentialdifferenz mehr gegen das Kupfer.

Durch das Hinüberfliessenlassen der gesättigten Lösung wurde also auch das Potential des Kupfers chemisch auf das Platin übertragen. Dieser Versuch ist der endgültige Beweis hierfür.

Die Zahlen für die bisherigen Sättigungsgrade von 0·5, 0·75, 0·875 und 1·0 sind in Tabelle 17 zusammengestellt.

5. Verdünnungsversuche.

Um nun auch für geringere Sättigungsgrade die Potentiale zu bestimmen, wurde umgekehrt verfahren. Zunächst wurde durch Öffnen der Quetschhähne 3, 4 und 5 das Vorratsgefäss entleert, dann wurde Gefäss und Schlauch mit frischer Kuprisulfatlösung (frei von Kuprosulfat) ausgespült. Nachdem bei 3 geschlossen war, wurde das Vorratsgefäss bis zu $^3/_4$ der Höhe mit Kuprisulfatlösung gefüllt und der Kork, jedoch ohne die Kupferspirale, wieder aufgesetzt. Das Platin, das vorher auf Kupferpotential eingestellt gewesen war, nahm während des Umrührens der Lösung mit Kohlensäure rasch das Potential der Lösung an, wie Tabelle 18 zeigt.

Tabelle 18.

Zeit	π	π_α	π_β	
2 50	140	0	0	Neufüllung des Reservoirs.
2 58	180	0	0	Das *Pt* war vorher auf *Cu* eingestellt
3 00	182	0	0	gewesen.
3 04	—	0	0	—
3 07	185	0	0	—
3 16	190	0	0	—

Inzwischen wurde immer kontrolliert, ob die kleinen Platinelektroden im kleinen Gefäss noch das Kupferpotential zeigten. Wie aus der Tabelle 18 unter π_α und π_β zu sehen ist, trat tatsächlich keine Potentialdifferenz innerhalb der Versuchsdauer auf.

Von 3^{16} ab änderte sich das Potential der Lösung nur noch unwesentlich, es konnte also jetzt daran gedacht werden, die Verdünnungsversuche fortzusetzen.

Das kleine Gefäss enthielt noch 20 ccm gesättigte Lösung. Hiervon liess ich zunächst bei hochgezogenem Glasrohr 10 ccm durch Öffnen bei 6 und 5 ausfliessen, schloss dann wieder 6 und spülte nun Schlauch und Abzweigstück vom Vorratsgefäss her aus. Dann wurde der Schlauch samt Abzweigstück völlig gefüllt und 5 geschlossen.

Durch Öffnen von 6 liess ich 10 ccm Kuprisulfatlösung in das kleine Gefäss treten, schloss dann 6, schob das Glasrohr herunter und rührte mit CO_2 durch.

Für die nunmehrige $^1/_2$-gesättigte Lösung ergab sich (siehe Tab. 19) für π der Wert 20, bzw. 21 Volt, in guter Übereinstimmung mit dem frühern Ergebnis in Tabelle 17.

Hierauf wurde das Glasrohr wieder hochgezogen, 10 ccm wurden herausgelassen, nach Schliessen von 4 und Öffnen von 6 und 5. Dann wurde 6 geschlossen, nach Öffnen von 4 alles ausgespült, gefüllt und dann 5 verschlossen.

Durch Öffnen von 6 liess ich 10 ccm Kuprisulfatlösung hinzutreten und erhielt so eine $^1/_4$-gesättigte Lösung (Sättigungsgrad 0·25). Das Platin zeigte sich in dieser Lösung um 40 Millivolt edler als Kupfer.

Bevor ich nun dazu überging, für noch verdünntere Lösungen die Potentiale zu bestimmen, wollte ich noch einen weitern Beweis dafür erbringen, dass tatsächlich die Lösung dem Platin ihr Potential aufdrückt.

Tabelle 19.

Zeit	Sättigung	π_α	π_β	
—	0·5	20	21	π Millivolt edler als *Cu*.
—	0·25	40	40	—
4 05	—	— 4	+ 101	**Polarisation und Wiedereinstellung.** α kathodisch, β anodisch polarisiert gewesen.
4 06	—	+ 35	+ 89	
4 09	—	—	—	
4 11	—	+ 40	+ 41	
—	0·125	81	82	—
—	0·0625	124	124	—
—	0·0313	161	161	—
—	0·0157	179	180	—
—	0·008	183	183	—
—	0·004	185	184	—
—	0·002	186	186	—
—	0·001	187	188	—

Zu diesem Zweck beliess ich die $^1/_4$-gesättigte Lösung im kleinen Gefäss, polarisierte, ohne zu rühren, etwa 1 Sekunde mit 2 Milliampères, indem das Drähtchen α als Kathode, β als Anode diente.

Wie aus Tabelle 19 zu ersehen ist, war 4^{05} das Drähtchen α um 4 Millivolt unedler geworden als Kupfer (infolge Verarmung der Lösung in nächster Nähe), β dagegen war 101 Millivolt edler als Kupfer.

Da von den Produkten der Polarisation nichts entwichen war, so musste erwartet werden, dass, wenn wieder durchgerührt wurde, jede Elektrode auf das alte Potential zurückkehrte.

Dies traf auch zu, in 6 Minuten hatte wieder jede Elektrode den alten Wert erreicht, damit ist ein weiterer Beweis dafür geliefert, dass sich Platin nicht nur auf das Potential von an Kuprosulfat gesättigten Lösungen, sondern ebenso sicher auch auf das Potential ungesättigter Lösungen einstellt.

Nach diesem Polarisationsversuch wurden die Verdünnungsversuche fortgesetzt. Durch jeweiliges Ausfliessenlassen und Ersetzen der ausgeflossenen Menge von 10 ccm durch 10 ccm der Lösung aus dem Vorratsgefäss wurden immer verdünntere Lösungen erhalten und anderseits immer edlere Potentiale gefunden.

Die Potentiale nähern sich schliesslich einem Wert, der in der Nähe von 190 Millivolt zu liegen scheint. Damit stimmt überein, dass in Tabelle 16 das Potential des Platins in der von Sauerstoff befreiten Kuprisulfatlösung allmählich auf 193—194 Millivolt herabsinkt, anderseits zeigt die Tabelle 18, dass das Platin, das vorher den Potentialunterschied von 0 Millivolt gegen Kupfer gehabt hatte, rasch auf das Potential von 190 Millivolt in der sauerstofffreien Kuprisulfatlösung hinaufsteigt.

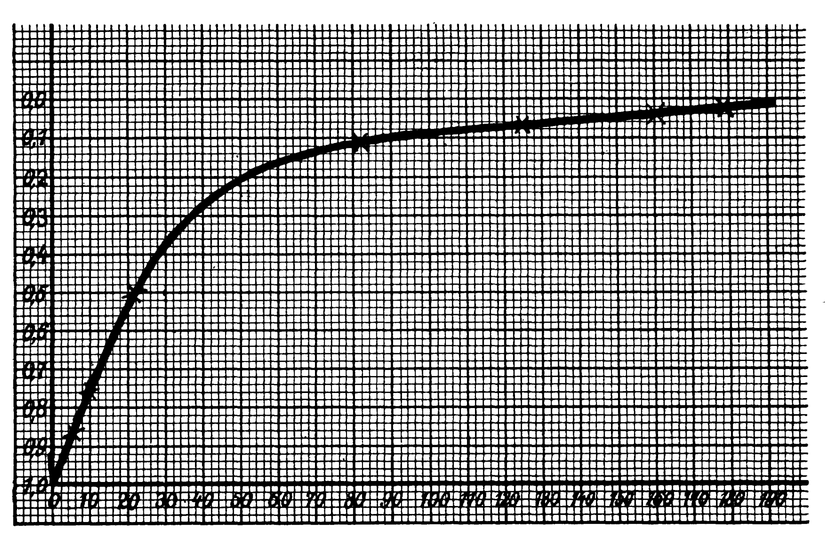


Fig. 5.

Der Potentialunterschied zwischen Kupfer und Platin, letzteres in der gleichen, aber sowohl von Sauerstoff als von Kuprosulfat freien Kuprisulfatlösung befindlich, beträgt also etwa 191 Millivolt, dabei ist Platin edler als Kupfer. In Berührung mit Luft wird Platin noch edler und wird Sauerstoffelektrode, bei Luftabschluss wird allmählich durch Kuprosulfat das Kupferpotential übertragen.

Der Wert von 191 Millivolt ist daher *vielleicht das Potential des reinen Platins*, und diesem strebt das Platin, wie man aus Tabelle 19 und noch besser aus Fig. 5 sieht, mit zunehmender Verdünnung des Kuprosulfats zu.

Die kontinuierliche Kurve[1]) der Fig. 5 zeigt mit voller Deutlichkeit, dass zu jedem neuen Verhältnis $\frac{[CuSO_4]}{[Cu_2SO_4]}$ auch ein neues Potential gehört.

[1]) Auf der Abszisse sind die Millivolts, auf der Ordinate die Sättigungsgrade an Kuprosulfat aufgetragen.

Wenn die Konzentration des Kuprosulfats unendlich klein wird, so erreicht die Edelheit der Elektrode ihren höchsten Wert, nämlich 191 Millivolt, das Platinpotential. Wächst sie an, so durchläuft das Potential der Elektrode der Legierungspotentiale, beim Konzentrationsmaximum ist sie beim Kupferpotential angelangt.

Chemischer Lösungsdruck der Metalle.

1. Über die Entstehung der Potentialdifferenzen zwischen Metall und angrenzender Lösung drückt sich Nernst[1]) folgendermassen aus:

„Wir werden hiernach einem Metall dem Wasser gegenüber eine gewisse Lösungstension zuzuschreiben haben, wie sie ja jeder Stoff einem beliebigen Lösungsmittel gegenüber besitzen muss, und wir verstehen wie früher darunter die Expansivkraft, welche die Moleküle des Stoffs in die Lösung hineinzubefördern sucht. Dieser Expansivkraft wird bei elektrisch neutralen Molekülen durch den osmotischen Druck der gesättigten Lösung das Gleichgewicht gehalten; bei den Metallen aber tritt als charakteristisches Merkmal der Umstand hinzu, dass die Moleküle, welche sich infolge ihrer Lösungstension zur Auflösung zu bringen suchen, positivelektrisch geladen sind. Man bezeichnet ihre Lösungstension daher passend als elektrolytische.“

Im Verlaufe dieser hier vorliegenden Arbeit haben wir nun bei den Metallen auch die andere Lösungstension beobachtet, nämlich jene Lösungstension, derzufolge das Metall ohne Mitnahme positiver Ladungen sich auflöst. Das aufgelöste Metall wird, so können wir uns dies vorstellen, z. B. im Falle des Kupfers durch die Reaktion:

$$Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}$$

so lange immer aus dem Gleichgewicht entfernt, bis der Maximalwert an Kuprosulfat erreicht ist, dann scheidet obige Reaktion in gleichen Zeiten ebensoviel Kupfer ab, als sie verschluckt. Die chemische Reaktion hat das Bestreben, Kupfer zu bilden, der Druck, mit dem dies versucht wird, möge der „Ausscheidungsdruck“ heissen. Da wir keine Berechtigung haben, dem Kupfer eine gewisse, wenn auch wohl äusserst geringe, Löslichkeit als elektrisch neutrales Molekül abzusprechen, müssen wir annehmen, dass das infolge des Ausscheidungsdruckes entstehende Kupfer zunächst gelöst bleibt. Dem Ausscheidungsdruck wirkt entgegen und hält das Gleichgewicht der osmotische Druck der gelösten, elektrisch neutralen Kupfermoleküle. Dem osmotischen Druck der elektrisch neutralen Kupfermoleküle wird jedoch auch von der

[2]) Theoret. Chemie (4. Aufl.) 1903, 702.



andern Seite entgegengearbeitet, und zwar durch die gewöhnliche Lösungstension des Kupfermetalls, welches Kupfer in Form elektrisch neutraler Moleküle in Lösung zu bringen versucht.

Auf dem Wege über den osmotischen Druck der elektrisch neutralen Moleküle halten sich der Lösungsdruck des metallischen Kupfers und der Abscheidungsdruck der reversiblen chemischen Reaktion das Gleichgewicht. Indem man den osmotischen Zwischendruck vernachlässigt und das Hauptgewicht darauf legt, dass die chemisch leicht nachweisbaren Kupfermengen, welche, dieser Lösungstension gehorchend, in Lösung gegangen sind, in Form von Kuprosulfat durch chemische Reaktion aufgespeichert liegen, kann man diese Lösungstension im Gegensatz zur elektrolytischen die chemische Lösungstension nennen.

Die chemische Lösungstension des Kupfers hängt von seiner Konzentration ab. Ist es z. B. in Form einer Platinlegierung vorhanden, also verdünnt, so wird dieser verminderten Lösungstension schon der Ausscheidungsdruck einer an Kuprosulfat noch nicht gesättigten Kuprisulfatlösung das Gleichgewicht halten. Umgekehrt geht hieraus hervor, dass zu jeder Konzentration an Kuprosulfat ein bestimmter Ausscheidungsdruck gehört. Zu der diesem Druck jeweils entgegenarbeitenden chemischen Lösungstension gehört anderseits wieder eine Legierung von ganz bestimmter Konzentration.

Im Verlaufe des Einstellungsvorganges also steigt mit der Konzentration der Lösung an Kuprosalz die Konzentration der Legierung an Kupfer. Der Maximalkonzentration an Kuprosalz entspricht die Maximalkonzentration an Kupfer, nämlich das reine Kupfer.

2. Der chemischen Lösungstension zufolge setzt sich der Elektrolyt in einen Gleichgewichtszustand mit dem Metall der Elektrode, zunächst in unmittelbarer Nähe der Elektrode sehr rasch[1]), schliesslich unter geeigneten Bedingungen auch im übrigen Raume.

Dieser „eingestellte" Elektrolyt ist nun in der Lage, das Potential z. B. des Kupfers auf Platin und jedenfalls auch auf alle andern jeweils edlern Metalle zu übertragen. Ich habe mich zur Erklärung bisher der Vorstellung bedient, es würden Spuren von Kupfer am Platin abgeschieden und damit dorthin der Lösungsdruck des Kupfers übertragen. Es ist jedoch nicht nötig, zum Verständnis der Potentialübertragung sich an diese Vorstellung zu klammern. Ist nämlich zwischen Metall

[1]) Diese damit verknüpfte Anreicherung an Salz, die eventuelle Vergrösserung der Molekülzahl dem übrigen Elektrolyten gegenüber ist jedoch wohl nicht identisch mit dem, was Warburg, G. Meyer und Nernst über den höhern Salzgehalt an der Elektrode selbst annehmen. Vergl. Krüger, Diese Zeitschr. **45,** 69 (1903).

und einer Metallisalzlösung durch die reversible Reaktion:

$$Me + Me^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Me^{\cdot}$$

unter Bildung der Maximalkonzentration an Metallosalz Gleichgewicht eingetreten, so kann man unmittelbar sagen[1]):

$$\text{Arbeit } Me \rightarrow Me^{\cdot} = \text{Arbeit } Me^{\cdot} \rightarrow Me^{\cdot\cdot} = {}^1/_2 \text{ Arbeit } Me \rightarrow Me^{\cdot\cdot}.$$

Es wird mit andern Worten die gleiche Arbeit gewonnen, d. h. dieselbe Spannungsdifferenz erhalten, gleichgültig, ob in diesem Falle metallisches Kupfer in den Elektrolyten übergeht, oder ob Kuprosulfat zu Kuprisulfat sich oxydiert, aus diesem Grunde liegt das Potential im eingestellten Elektrolyten gewissermassen latent vor und kann, auf Platin übertragen, am Platin zur Äusserung gebracht werden. Denn es ist gleichgültig, ob ich im Falle einer eingestellten Lösung, aber auch nur in diesem Falle, am Platin ein Molekül Kuprosulfat zu Kuprisulfat sich oxydieren lasse, oder ob sich an der Kupferelektrode ein Kupfer in Kuprosulfat oder ein halbes Kupfer in Kuprisulfat umsetzt.

Wir können also das Platin in der eingestellten Lösung und damit auch von vornherein das Kupfer als eine Elektrode auffassen, deren Potential durch das Verhältnis $\frac{CuSO_4}{Cu_2SO_4}$ gegeben ist. Im Falle der Kupferelektrode sorgt die „chemische Lösungstension" dafür, dass das Gleichgewichtsverhältnis hergestellt wird auf Kosten des als Bodenkörper dienenden Kupfers. An die Platinelektrode jedoch muss die Lösung in eingestelltem Zustand gebracht werden.

Die Beachtung der chemischen Lösungstension eines Metalles neben der elektrolytischen und der damit verknüpften Annahme einer gesättigten Lösung an elektrisch neutralen Metallmolekülen als Zwischenstufen zwischen dem festen Metallzustand und dem metallausscheidenden Gemisch von Metalli- und Metallosalz, erleichtert es zu verstehen, dass sich bei der elektrolytischen Abscheidung die Metalle kristallisiert abscheiden, wozu die vorherige Existenz in gelöstem Zustand gehört.

Die gelöste Menge kann grosse Beträge annehmen, da hierbei keine elektrischen Verschiebungen eintreten, die dem Vorgang Halt gebieten. Geht Metall jedoch infolge der „elektrolytischen" Lösungstension in Lösung, d. h. also mit positiven Ladungen, so entsteht eine Gegenkraft; diese wird „wegen der ungeheuern elektrostatischen Kapazität der Ionen einen ausserordentlich hohen Wert erlangen, noch ehe wägbare Mengen in Lösung gegangen sind"[2]).

---

[1]) Vergl. Abel, Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 268 (1903).

[2]) Nernst, Theoret. Chemie (4. Aufl.) 1903, 702.

Zusammenfassung.

1. Bei Ausschluss äusserer Einwirkung werden die Potentialdifferenzen der ungeschlossenen Ketten: Metall — Metallsalzlösung — Platin, langsam gleich Null; innerhalb weniger Stunden geschieht dies beim Schütteln.

2. Solche Metalle sind z. B. Kupfer, Quecksilber, Silber. Metall, das unedler ist als Wasserstoff, wie Zink, verhält sich anders, die Potentialdifferenz verringert sich nur bis auf den Betrag Metall — Metallsalzlösung — Wasserstoff.

3. Die besondere Untersuchung der Kette „Kupfer-Kupfersulfat-Platin" ergibt:

Das Verschwinden der Potentialdifferenz zwischen Kupfer und Platin rührt daher, dass der Potentialsprung am Platin allmählich den gleichen Wert annimmt, wie er am Kupfer von vornherein vorhanden war. Kupfer ändert sich also nicht, sondern nur das Platin.

4. Damit wird die erste Stütze dafür gewonnen, dass das sich bei Berührung von Kupfer und Kuprisulfat bildende Kuprosulfat für den Ausgleich wesentlich, ist und dass die Ausbreitung dieses Salzes in der ganzen Lösung die Tendenz zur Kupferabscheidung und damit auch das Potential des Kupfers an das Platin überträgt.

5. Es wird gezeigt, dass die Kohlensäure ohne Einfluss auf die Übertragung ist.

6. Die Richtigkeit der Auffassung über den Vorgang der Übertragung wird bestätigt dadurch, dass der Temperatureinfluss sich in der von der Theorie verlangten Weise geltend macht.

7. Der endgültige Beweis für die Rolle des Kuprosulfats wird dadurch gewonnen, dass mit Hilfe verschieden an Kuprosulfat gesättigter Kuprisalzlösungen alle Potentiale vom Verschwinden des Sauerstoffpotentials ab bis zum Kupferpotential selbst auf das Platin aufgedrückt werden.

8. Es wird im Anschluss an die bisherigen Anschauungen die Erklärung gegeben, dass das Platin hierbei erst Sauerstoffelektrode, dann sauerstofffreie, eigentliche Platinelektrode, hierauf Legierungselektrode mit verschiedenem Kupfergehalt und schliesslich reine Kupferelektrode wird.

9. Es wird der Begriff der chemischen Lösungstension der Metalle berührt, dem der Metallausscheidungsdruck der Lösung das Gleichgewicht hält.

10. Mit letzterm wird dann die Entstehung der verschieden konzentrierten Legierungen des Kupfers mit Platin erklärt.

Berlin, I. chemisches Institut der Universität, im November 1904.



Theoretisches über Reaktionen, die in mehrern Stufen verlaufen.

Von

Erich Brunner.

Es scheint mir nicht überflüssig, im folgenden nichts als ganz elementare Folgerungen des Massenwirkungsgesetzes zu geben, denn auch in der neuesten Literatur werden noch oft Behauptungen aufgestellt, die sich durch richtige Anwendung dieses Gesetzes leicht widerlegen lassen. Wäre z. B. nicht das Gegenteil behauptet worden, so wäre es nicht nötig gewesen, dass Jungius[1]) zeigte, dass auch Reaktionen, die in mehrern Stufen[2]) verlaufen, umkehrbar sein können, was ja aus der längst feststehenden Tatsache folgt, dass die Gleichgewichtsgleichungen unabhängig vom Reaktionsmechanismus sind. Ein anderes Beispiel enthält die Abhandlung von Skrabal über die Primäroxydtheorie der Oxydationsprozesse[3]). Da wird die sehr plausibel klingende Behauptung aufgestellt, bei Reaktionen, die über einen unbeständigen Zwischenkörper verlaufen, werde immer die Geschwindigkeit seiner Bildung gemessen, während er unmessbar schnell weiter reagiere. Dass man tatsächlich aus den Gleichgewichten beider Teilvorgänge nichts über ihre relative Geschwindigkeit folgern kann, erhellt einfach daraus, dass die beiden Geschwindigkeitskonstanten der zweiten Reaktion unabhängig von denen der ersten sind.

Ich will das nun näher beleuchten und weitere Betrachtungen anschliessen, von denen sich einige ähnlich in der eben genannten Arbeit von Jungius finden. Bei allen speziellern Ausführungen beschränke ich mich auf zwei Stufen.

Die beiden Reaktionen seien im kompliziertesten Falle folgende:

---

[1]) Diese Zeitschr. **49**, 368 (1904).

[2]) Das Wort „Stufen“ ziehe ich dem Wort „Phasen“ vor, um jede Verwechslung mit den Phasen heterogener Systeme, auf die solche Betrachtungen auch anwendbar sind, auszuschliessen.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **42**, 60 (1904).

$$\begin{aligned} &\text{I.} \quad mA + m'A' = pB + p'B' \\ &\text{II.} \quad nB + n'A'' = qC + q'C' \end{aligned} \tag{1}$$

Die Rolle eines Zwischenkörpers spielt nur B. A'' kann mit A oder A' identisch sein, B' mit C oder C', sogar C oder C' mit A oder A' (dann wird ein beim ersten Vorgang verbrauchter Körper beim zweiten regeneriert; geschieht das vollständig, so nennt man ihn Katalysator).

In das Schema (1) gehören auch die in der Abhandlung von Luther und Schilow: „Zur Systematik und Theorie gekoppelter Oxydations-Reduktionsvorgänge"[1]) behandelten Reaktionen, und zwar dann, wenn die (realisierte oder hypothetische) Zwischenstufe praktisch ausschliesslich mit dem Akzeptor reagiert, also der Induktionsfaktor seinen maximalen Wert hat. Dann sind A und A' Aktor und Induktor, A'' Akzeptor.

Um mich nun einfacher und übersichtlicher auszudrücken, will ich immer von „dem Ausgangskörper" A und „dem Endprodukt" C sprechen. Sind mehrere Ausgangs- und Endkörper da, von denen nur einer variable Konzentration hat, so wird natürlich dieser gewählt, sonst ist die Ausdrucksweise symbolisch aufzufassen.

In allen Fällen nun, wo sich die Menge des Zwischenkörpers nicht mit einer gegenüber der Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs merklichen Geschwindigkeit ändert — und auf solche will ich mich beschränken —, ist die Reaktionsgeschwindigkeit R identisch mit den einander gleichen Geschwindigkeiten der Teilvorgänge; der Verlauf der Reaktion wird daher durch jedes der folgenden ebenfalls symbolischen Gleichungspaare vollständig darstellt:

— a, b . . . sind die Konzentrationen von A, B . . . —

$$R = k_1 a - k'_1 b = k_2 b - k'_2 c \tag{2}$$

$$R = k_1 (a - K_1 b) = k_2 (b - K_2 c) \tag{3}$$

$$R = k_1 (a - a_g) = k_2 (b - b_g), \tag{4}$$

wo a_g der im Gleichgewicht mit b befindliche Wert von a, b_g der im Gleichgewicht mit c befindliche Wert von b ist[2]).

Buchstäblich gelten diese Gleichungen nur, wenn beide Reaktionen

---

[1]) Diese Zeitschr. **46**, 777 (1904).

[2]) Gleichung (4) gilt auch streng, wenn die Gegenreaktionen nicht von erster Ordnung sind. Gleichberechtigt wäre für $k_1 (a - a_g)$ auch $k_1' (b_g - b)$, wo b nicht der mit c, sondern der mit a im Gleichgewicht befindliche Wert ist, für $k_1 (b - b_g)$ auch $k_2' (c_g - c)$, doch genügt die benutzte Form für die Diskussion.

in beiden Richtungen von erster Ordnung sind, sonst muss man sich z. B. für a $a^m a'^{m'}$ denken, doch führen auch die Gleichungen, wie sie dastehen, bei genügender Vorsicht zu richtigen qualitativen Schlüssen.

Im ersten Augenblick sind natürlich nicht beide Gleichungen zugleich erfüllt: die beiden Vorgänge haben verschiedene Geschwindigkeit. Ich setze jetzt voraus: a hat einen „angemessenen", d. h. bequem messbaren Wert, was für das Studium einer Reaktion selbstverständlich ist, dagegen ist der im Gleichgewicht mit a befindliche Wert von b klein gegen a, d. h. K_1 ist gross, mit andern Worten: B ist ein mehr oder weniger unbeständiger Körper, und das ist wohl der interessanteste Fall. Noch kleiner muss natürlich der mit c im Gleichgewicht befindliche Wert b_g von b sein, damit die Reaktion überhaupt stattfindet, und zwar muss er auch klein gegen c sein, das ja, wenn nicht von vorn herein, im Lauf der Reaktion angemessene Werte bekommt: also K_2 ist klein.

Das Anfangsstadium der Reaktion, bis beide Geschwindigkeiten gleich geworden sind, lässt sich jetzt so charakterisieren: B stellt sich auf eine solche Konzentration ein, dass beide Gleichungen erfüllt werden. Diese Konzentration liegt auf alle Fälle zwischen dem mit a und dem mit b im Gleichgewicht befindlichen Wert.

Ist k_2 gross gegen k_1, so muss nach Gleichung (4) $b - b_g$ klein gegen $a - a_g$ sein. Damit braucht aber noch nicht in bezug auf die zweite Reaktion nahezu Gleichgewicht zu herrschen, denn da b klein gegen a, kann es zwar klein gegen $a - a_g$, aber noch gross gegen b_g sein[1]). b sei nahe am Gleichgewicht mit c, können wir erst sagen, wenn $b - b_g$ sogar klein gegen b oder b_g ist. Das muss eintreten, wenn k_2 immer grösser gegen k_1 wird, und wir können sagen: Ist k_2 „hinreichend" gross gegen k_1, so besteht in bezug auf den zweiten Teilvorgang praktisch Gleichgewicht, a_g bedeutet dann den nicht nur mit b, sondern auch mit c im Gleichgewicht befindlichen Wert von a; die Geschwindigkeit ist nur durch den ersten Vorgang bestimmt, und wir messen dessen Geschwindigkeitskonstante. Etwas nachlässiger können wir dafür sagen: „Verläuft die zweite Reaktion schnell gegen die erste (d. h. würde sie es bei angemessener Konzentration des Zwischenkörpers tun), so messen wir die Geschwindigkeit der ersten Reaktion." Entsprechend umgekehrt; exakt heisst es dann: Ist k_1 hinreichend gross gegen k_2, so ist k_1 gleich-

[1]) Noch schwerer ist den absoluten Werten der k etwas anzusehen, wenn ein Teil der Reaktionen von höherer Ordnung ist.

gültig für die Reaktionsgeschwindigkeit (in bezug auf die erste Reaktion besteht praktisch Gleichgewicht), und wir messen k_2.

Mit derselben Nachlässigkeit, wie sie eben skizziert wurde, darf man sagen, während des ersten Prozesses nehme die freie Energie zu. Man meint damit, dass sie zunehmen müsste, damit sich der Zwischenkörper in angemessener Konzentration bildet. Bei den tatsächlichen Konzentrationsverhältnissen nimmt sie natürlich auch da ab (was aber nicht ausschliesst, dass manchmal B mit höherm chemischen Potential weiter reagiert, als es entstanden ist), sonst würde die Reaktion nicht stattfinden. Wie verteilt sich nun der Abfall der freien Energie auf die beiden Stufen? Wir sahen, dass in bezug auf den raschern Vorgang praktisch Gleichgewicht besteht, also fällt die freie Energie fast ausschliesslich im langsamern. Das ist völlig analog zu der Tatsache, dass eine elektrische oder Flüssigkeitsströmung nur da Arbeit leistet, wo sie Widerstand findet. Ist der Gesamtvorgang irreversibel, was bekanntlich nur heisst, dass das Gleichgewicht stark nach einer Seite liegt, dass die freie Energie stark fällt, so ist auch der langsamere Vorgang irreversibel, der schnellere verläuft umkehrbar. Bei gleicher Grössenordnung beider Geschwindigkeiten können beide Prozesse irreversibel sein. Dann bestimmt, wie leicht ersichtlich, der erste Vorgang die Geschwindigkeit, der zweite nur die dafür gleichgültige Menge B, die sich anhäuft.

Die eingangs erwähnte Behauptung von Skrabal übersieht eben die Möglichkeit, dass b trotz seiner Kleinheit noch weit vom Gleichgewicht mit c entfernt sein kann: dann bestimmt aber, falls nicht der erste Prozess ebenfalls weit vom Gleichgewicht bleibt, der zweite die Geschwindigkeit. Weiter ist folgendes zu beachten: Im Falle eines nicht umkehrbaren Gesamtvorgangs ist, falls der erste Vorgang massgebend ist, $R = k_1 a$, falls der zweite, $R = k_2 b$, und ist der Gesamtvorgang umkehrbar, so ist damit wenigstens die Grössenordnung gegeben. Sind k_1 und k_2 nicht sehr verschieden, oder allgemeiner, mit Rücksicht auf Reaktionen höherer Ordnung gesprochen: sind beide Reaktionen hinsichtlich der Geschwindigkeit „von gleicher Art“, so bestimmt wegen der Kleinheit von b gegenüber a der zweite die Geschwindigkeit. Ist aber die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion gegeben, und wird die Frage aufgeworfen, welcher Vorgang sie bestimmt, so muss, wenn es der zweite ist, k_2 viel grösser sein, als k_1 sein muss, wenn es der erste ist. Dadurch ist es möglich, dass die Geschwindigkeit einer langsam verlaufenden Gesamtreaktion doch die einer „an sich“ schnellen Teilreak-

tion z. B. einer Ionenreaktion ist. k_2 kann dann gross, $k_2 b$ aber doch klein sein, viel kleiner als $k_1 a$, natürlich aber gleich $k_1 (a - a_g)$. Dies Argument benutzen ja auch die Vertreter der Ansicht, alle Reaktionen seien Ionenreaktionen. Umgekehrt muss es auf diesem Wege möglich sein, die Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen, die sonst zu schnell zur Messung verlaufen, zu ermitteln, wenn es nur gelingt, b zu bestimmen. Das alles gilt nur für den zweiten Vorgang. Dagegen ist es nicht möglich, dass der erste Vorgang, wenn er an sich schnell ist, doch die Geschwindigkeit eines langsamen Gesamtvorgangs bestimmt. Denn die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion ist immer verhältnismässig entfernt vom Gleichgewicht, also R, wenn der erste Vorgang bestimmend ist, nicht viel kleiner als $k_1 a$, d. h. eben unmessbar gross, wenn der erste Vorgang an sich unmessbar schnell ist.

Hier findet man, soviel ich mich erinnere, bisweilen den durch das Gesagte erledigten Trugschluss, der erste Vorgang müsse deshalb langsam verlaufen, weil der Zwischenkörper im Gleichgewicht mit dem Ausgangskörper nur kleine Konzentration hat. Ferner erweist sich als unrichtig folgende Bemerkung in der genannten Abhandlung von Luther und Schilow[1]) bei Besprechung des von ihnen verallgemeinerten Haberschen Reaktionsschemas gekoppelter Vorgänge:

I. Aktor + Akzeptor = Zwischenstufe des Aktors + Akzeptor$_{\text{red. (ox.)}}$.
$\quad A \qquad A' \qquad\qquad B \qquad\qquad B'$

II. Zwischenst. des Aktors + Induktor = Aktor$_{\text{ox. (red.)}}$ + Induktor$_{\text{red. (ox.)}}$
$\quad B \qquad\qquad A'' \qquad\qquad C \qquad\qquad C'$

Dort heisst es: „Es ist übrigens ersichtlich, dass auch dann eine Koppelung eintreten kann, wenn die Gleichung I. keinem Gleichgewicht, sondern einer sehr langsam verlaufenden Reaktion entspricht; denn auch dann wird das Wirkungspotential des Aktors dadurch erhöht, dass sein erstes Reaktionsprodukt durch die rasche Reaktion mit dem Induktor dauernd auf einer sehr geringen Konzentration gehalten wird.“ Erhöhung der treibenden Kraft erhöht aber in diesem Falle nicht die Reaktionsgeschwindigkeit[2]), wie die Gleichung $R = k_1 (a - a_g)$ deutlich zeigt. Denn in dem Falle, dass I. für sich nicht durch Nähe des Gleichgewichts, sondern durch Kleinheit von k_1 beschränkt ist, ist eben

[1]) Loc. cit. S. 804. Ich gehe deshalb auf diesen für die Abhandlung von Luther und Schilow ganz belanglosen Satz ein, weil mir der Trugschluss typisch scheint.

[2]) E. Brunner, Diese Zeitschr. **51**, 106 (1905).

a_g (die im Gleichgewicht mit b befindliche Konzentration von A) schon klein gegen a, und wenn a_g durch schnelle und weitgehende Beseitigung von B nach II. noch verkleinert wird, so steigt R dadurch relativ kaum mehr. Im Haberschen Schema kann also I. durch II. nur dann stark beschleunigt werden, wenn I. fast zum Gleichgewicht führt.

Alle bisherigen Schlüsse waren, wie man sich leicht überzeugen kann, trotz Benutzung der nur symbolischen Gleichungen (2) bis (4) allgemein gültig. Anders wird das, wenn wir nach der Reaktionsordnung des Gesamtprozesses fragen. Die genauen Gleichungen lauten nach dem Schema (1) (Seite 90):

$$R = k_1 a^m a'^{m'} - k_1' b^p b'^{p'} = k_2 b^n a''^{n'} - k_2' c^q c'^{q'}.$$

Bestimmt der erste Vorgang die Geschwindigkeit der Reaktion, so bestimmt er auch ihre Ordnung. Z. B. verläuft die Reaktion: $2\,CO = C + CO_2$ monomolekular, wahrscheinlich nach dem Schema $CO = C + O$ (langsam); $O + CO = CO_2$ (schnell)[1]. Wird dagegen der zweite Vorgang gemessen, so ist die Sache komplizierter. Man muss dann von der zweiten Reaktionsgleichung ausgehen und darin für b den Wert einsetzen, der aus der Gleichgewichtsgleichung für den ersten Vorgang folgt. Es können Bruchpotenzen von a und a' auftreten (also die scheinbare Reduktionsordnung ein Bruch sein), und die Konzentration eines entstehenden Stoffs (B') kann im Nenner auftreten, statt in einem zu subtrahierenden Glied, wie sonst bei kinetischen Reaktionsgleichungen. Der einfachste Fall ist der, dass beim ersten Vorgang nichts von variabler Konzentration entsteht als ein Molekül B (also $p = 1$, $p' = 0$): dann ist b proportional $a^m a'^{m'}$, R aber proportional $b^n a''^{n'}$, also proportional $a^{mn} a'^{m'n} a''^{n'}$. Das ist aber dieselbe Gleichung, als fände die Bruttoreaktion $mnA + m'nA' + n'A'' = pC + p'C'$ direkt statt. Dasselbe gilt, wenn $p > 1$, aber n durch p teilbar ist, z. B. $p = n = 2$ (R prop. b^2, b^2 prop. $a^m a'^{m'}$, also R prop. $a^m a'^{m'}$, wie bei der Bruttoreaktion).

In diesen Fällen ist die Reaktionsordnung dieselbe, als verliefe der Vorgang ohne Zwischenstufe. Der Verlauf einer Reaktion entscheidet also nicht notwendig über die Ordnung der massgebenden Einzelreaktionen, und es ist sehr wohl möglich, dass die neuerdings auffälligerweise gefundenen quadri- und gar quinquimolekularen Reaktionen aus mehrern aufeinanderfolgenden Reaktionen niedrigerer Ordnung bestehen, von denen nur die letzte messbar langsam erfolgt. Solche Fälle sind schon behandelt, man pflegt dann zu sagen: Es reagieren nicht die gewöhnlichen

[1]) Jungius, loc. cit.

Moleküle des Ausgangskörpers, sondern eine in kleiner Konzentration vorhandene Molekülgattung, die hinreichend schnell aus ihm nachgebildet wird.

Alle diese Betrachtungen sind natürlich wesentlich für den Versuch, katalytische Reaktionen in homogenen Systemen auf Zwischenreaktionen des Katalysators zurückzuführen.

Der S. 93—94 ausgesprochene Satz, dass Reaktionen, deren zweite Stufe schnell gegenüber der ersten verläuft, durch noch so weitgehende Beseitigung des Zwischenkörpers durch den zweiten Vorgang nicht beschleunigt werden können, hat eine bemerkenswerte elektrochemische Anwendung. Bei allen Elektrodenvorgängen, deren Geschwindigkeit (d. h. Stromdichte bei gegebener Spannung der betrachteten Elektrode) nicht durch Diffusion begrenzt ist[1]), müssen wir, da die einfache Abgabe und Aufnahme elektrischer Ladungen nicht gut messbare Zeit erfordern kann, mindestens einen rein chemischen Zwischenprozess annehmen (z. B. Reaktion der primär entstandenen H-Atome unter sich zu H_2 oder mit einem Oxydationsmittel). Der Gedanke liegt nun nahe, man müsse jede elektrochemische Reaktion durch genügende Spannung zu einem reinen Diffusionsvorgang machen können. Das ist auch richtig, wenn der geschwindigkeitsbestimmende chemische Vorgang auf den elektrischen folgt. Dann lässt sich das primäre Produkt der Elektrolyse durch hinreichende Spannung auf beliebig hohe Konzentration bringen (wenigstens solange es keine neue Phase bildet) und dadurch auch die Geschwindigkeit des chemischen Vorgangs beliebig steigern, bis der Ausgangskörper an der Elektrode völlig verarmt, und nur Diffusion die Geschwindigkeit bestimmt. Anders, wenn dem elektrischen Vorgang eine langsam verlaufende Reaktion vorangehen muss. Dann steigt die Stromdichte nur so lange mit der Spannung, bis das Produkt der Reaktion völlig herauselektrolysiert wird, d. h. auf eine Konzentration herabgedrückt wird, die klein ist gegen die, in der es mit dem Ausgangskörper im Gleichgewicht ist. Dann hat die chemische Reaktion, also auch der Gesamtvorgang, seine grösstmögliche Geschwindigkeit erreicht, und die Stromdichte steigt nicht weiter mit der Spannung, obgleich der Ausgangskörper noch nicht an der Elektrode verarmt ist[2]). Dieser hori-

---

[1]) Cottrell, Diese Zeitschr. **42,** 385 (1903). — Nernst, Diese Zeitschr. **47,** 52 (1904). — E. Brunner, Diese Zeitschr. **47,** 56 (1904). — Haber, Diese Zeitschrift **47,** 257 (1904) u. a. m.

[2]) Bei höherer Spannung kann die Stromdichte dadurch bis zur völligen Verarmung desselben Stoffs steigen, dass ein anderer Primärvorgang eintritt.

zontale Teil der Zersetzungsspannungskurve kann zu dem Trugschluss veranlassen, man habe es mit völliger Erschöpfung des Ausgangskörpers an der Elektrode zu tun. Im Falle der anodischen Zersetzung von Salzsäure an Platin erkannten Luther und Brislee[1]) an der Kleinheit der Stromdichte im horizontalen Teil und der Unabhängigkeit von den Diffusionsbedingungen, dass dies nicht der Fall sein kann. Ihre Vermutung, dass die Nachbildungsgeschwindigkeit eines Cl_2''-Ions aus Cl' gemessen wird, ist ganz im Sinne meiner Ausführungen.

Dass diese Ausführungen zuletzt den Boden homogener Systeme verlassen haben, tut der Gültigkeit der gezogenen Schlüsse keinen Abbruch. Überhaupt lassen sich die ausgesprochenen Grundsätze auf beliebige chemische und physikalische Vorgänge anwenden, die in mehrern Stufen verlaufen. In diesen Rahmen gehört auch die Frage nach dem Anteil von chemischer Reaktion und Diffusion an der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen[2]). Dann kann, wo die räumliche Komplikation nicht noch grösser ist, die Rolle der Grösse b von der Konzentration eines Stoffs an der Grenzfläche übernommen werden, die sich so „einstellt", dass Diffusion und chemische Reaktion gleiche Geschwindigkeit haben.

---

[1]) Diese Zeitschr. **45**, 216 (1903).

[2]) E. Brunner, Diese Zeitschr. **47**, 56; insbes. S. 65—67 (1904). — Bodenstein, Diese Zeitschr. **46**, 725 (1904); insbes. S. 770—771 und **49**, 41 (1904); insbes. S. 55—59.

Greifswald, Februar 1905.

Über die
Umlagerung zwischen einigen isomeren Glukosederivaten und die Mutarotation der Zuckerarten.

Von

C. L. Jungius.

1. Die isomeren Methylglukoside.

Einige Derivate der Glukose und anderer Zuckerarten treten in zwei isomeren Formen auf. Aus einer Molekel Glukose und einer Molekel CH_3OH bildet sich, unter Austritt von $1\,H_2O$, das Methylglukosid, und zwar entstehen eine α- und eine β-Form nebeneinander. Ihre Konstitution wird durch E. Fischer, der zuerst die Alkylglukoside entdeckt hat, durch die Formel:

$$CH_3O-\overset{*}{C}H-CHOH-CHOH-CH-CHOH-CH_2OH$$
$$\underbrace{\qquad\qquad\qquad O \qquad\qquad\qquad}$$

erklärt, und die beiden Formen unterscheiden sich durch eine verschiedene Konfiguration bezüglich des durch einen Stern gekennzeichneten Kohlenstoffatoms. Diese zwei isomeren Formen können sich gegenseitig ineinander umwandeln, wenn sie in HCl-haltigem Methylalkohol gelöst sind; man bekommt dann ein Gleichgewicht zwischen beiden.

Diese gegenseitige Umwandlung ist dynamisch leicht zu verfolgen; man braucht nur die Änderung der optischen Drehung mit der Zeit zu untersuchen. Man kommt auf diese Weise zum Resultat, dass man es hier, wie zu erwarten war, mit einer unvollständigen monomolekularen Umwandlung:

$$\alpha \rightleftarrows \beta$$

zu tun hat.

Nennen wir die Konzentrationen von α und β im Anfang a_1 und a_2 und x die Quantität α, die sich in β umgewandelt hat (x kann also negativ sein, wenn sich nämlich umgekehrt β in α umgewandelt hat), so ist die Geschwindigkeit nach der Zeit t:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a_1 - x) - k_2(a_2 + x). \qquad (1)$$

Beim Gleichgewicht hat man:

$$o = k_1 (a_1 - x_\infty) - k_2 (a_2 + x_\infty). \qquad (2)$$

Indem man (2) von (1) abzieht, eliminiert man a_1 und a_2 und bekommt:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(x_\infty - x)$$

oder:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \log \frac{x_\infty}{x_\infty - x}.$$

Weil x der Änderung der Drehung proportional ist, muss also:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \log \frac{\alpha_\infty - \alpha_0}{\alpha_\infty - \alpha},$$

wenn α_0, α_∞ und α die Drehungen im Anfang, am Ende, resp. nach der Zeit t sind.

Die Versuche wurden nun so vorgenommen, dass einerseits von reinem α-, andererseits von reinem β-Methylglukosid ausgegangen wurde und in HCl-haltiger, absolut-methylalkoholischer Lösung bei konstanter Temperatur die Änderung der Drehung mit der Zeit verfolgt wurde. Die Zeit wurde immer in Stunden ausgedrückt, die Drehung mit einem Polarimeter von Schmidt und Haensch abgelesen und für die Logarithmen die gewöhnlichen genommen.

Man bekam also in beiden Fällen einen gleichen konstanten Wert für $\frac{1}{t} \log \frac{\alpha_\infty - \alpha_0}{\alpha_\infty - \alpha}$. Zu lange konnte man den Versuch nicht fortsetzen, weil sonst die Konzentration des HCl durch Esterifikation herab-

I. 4·390 g β-Glukosid[1]) auf 100 ccm 1·34-norm. HCl.
Temperatur 24·3°.

Zeit	Drehung	$k_1 + k_2$ [2])
0	− 8·9	
3	7·7	0·0045
5·5	6·5	0·0050
9	4·8	0·0053
11	4·1	0·0051
23	+ 0·4	0 0051
29	2·3	0·0051
48	7·8	0·0050
71	13·0	0·0050
∞	30·3	

[1]) Die Substanz wurde bei 100° wasserfrei gemacht.

[2]) Weil statt der Näperschen Logarithmen die Briggschen genommen worden sind, ist überall der eigentliche Wert von $k_1 + k_2$ mit dem Modulus multipliziert worden.



III. 3·285 g α-Glukosid auf 100 ccm 1·34-norm. HCl.
Temperatur 24·3°.

Zeit	Drehung	$k_1 + k_2$
0	+ 31·3	
6	30·7	0·0052
23	29·2	0·0053
30	28·6	0·0055
48	27·7	0·0049
∞	22·7	

gesetzt wurde, und Verdampfung dann auch grössere Fehler hervorrief. Durch weitere Versuche wurde noch festgestellt, dass die Geschwindigkeit dieser Umsetzung der Konzentration des HCl ungefähr proportional ist; so wurde bei einer 2·0-norm. HCl-Konzentration $k_1 + k_2 = 0{\cdot}0090$ gefunden. Weiter zeigte sich, dass geringe Quantitäten Wasser eine stark hemmende Wirkung ausübten: bei Gegenwart von zwei Vol.-% H_2O und bei einer 1·07-norm. HCl-Konzentration war $k_1 + k_2 = 0{\cdot}00120$, während 10% H_2O die Umwandlung beinahe zum Stillstand brachte. Schliesslich gab HBr statt HCl einen nur wenig verschiedenen Wert für $k_1 + k_2$.

Obwohl nun das Ergebnis mit einer gegenseitigen, direkten Umwandlung:

$$\alpha \rightleftarrows \beta$$

in Übereinstimmung ist, so kann man doch auch annehmen, dass irgend ein Zwischenprodukt dabei entsteht, also die Umwandlung eine indirekte ist. Man kann daran denken, dass das HCl sich an der Umwandlung beteiligt, oder man kann, wie Fischer[1]) es tat, annehmen, dass durch Anlagerung und Wiederabspaltung von CH_3OH sich die α- in die β-Form und umgekehrt umwandelt. Als Zwischenprodukt tritt dann das Glukosedimethylacetal auf:

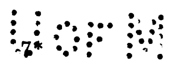
$$(CH_3O)_2C—CHOH—CHOH—CHOH—CHOH—CH_2OH.$$

Im letzten Falle haben wir also zwei nebeneinander verlaufende Umwandlungen erster Ordnung (die Konzentration des CH_3OH ändert sich nicht merkbar):

$$\alpha \rightleftarrows \text{Acetal} \rightleftarrows \beta.$$

Wir wollen zeigen, dass auch bei diesem Mechanismus der Reaktion $\frac{1}{t} \log \frac{\alpha_\infty - \alpha_0}{\alpha_\infty - \alpha}$ einen konstanten Wert geben kann. Seien im Anfang die Konzentrationen von α-Glukose a_1, von Acetal a_2 und von β-Glukose a_3, und haben sich nach der Zeit t von α die Menge x in Acetal

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1145 (1895).



und von Acetal y in β umgesetzt, so sind die Konzentrationen von α, Acetal und β:

$$a_1 - x, \qquad a_2 + x - y, \qquad a_3 + y,$$

und die Geschwindigkeiten der beiden Umwandlungen sind also:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a_1 - x) - k_2 (a_2 + x - y)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_3 (a_2 + x - y) - k_4 (a_3 + y).$$

Wenn nun k_2 und k_3 sehr gross sind im Vergleich mit k_1 und k_4, so wird immer die Konzentration des Zwischenproduktes sehr klein bleiben, weil k_2. Acetalkonzentration $< k_1 (a_1 - x)$, wenn man einen Überschuss von α-Glukose, oder k_3. Acetalkonzentration $< k_4 (a_3 + y)$, wenn man einen Überschuss von β-Glukose hat, oder k_2. Acetalkonzentration $= k_1 (a_1 - x)$ und k_3. Acetalkonzentration $= k_4 (a_3 + y)$, wenn das Gleichgewicht erreicht ist. Wir dürfen nun in den zwei Differentialgleichungen $x = y$ setzen und schreiben:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} = k_1 (a_1 - x) - k_2 \,.\, \text{Acetalkonzentration} = k_3 \,.\, \text{Acetalkonzentration} - k_4 (a_3 + x).$$

Wir eliminieren dann hieraus die Acetalkonzentration und bekommen:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_3}{k_2 + k_3} k_1 (a_1 - x) - \frac{k_2}{k_2 + k_3} k_4 (a_3 + x).$$

Wir erhalten also dieselbe Differentialgleichung wie bei einer direkten wechselseitigen Umwandlung erster Ordnung; als Geschwindigkeitskoeffizienten treten Bruchteile von k_1 und k_4 auf. Wir haben nun:

$$\frac{k_1 k_3 + k_2 k_4}{k_2 + k_3} = \frac{1}{t} \log \frac{x_\infty}{x_\infty - x} = \frac{1}{t} \log \frac{\alpha_\infty - \alpha_0}{\alpha_\infty - \alpha}.$$

Die dynamischen Versuche können also nicht entscheiden, ob die gegenseitige Umwandlung zwischen den Methylglukosiden eine direkte oder eine indirekte ist.

Von der Galaktose bestehen wie von der Glukose zwei entsprechende Methylgalaktoside. Auch diese wandeln sich in HCl—CH_3OH-Lösung gegenseitig ineinander um. Wir finden auch hier für $\frac{1}{t} \log \frac{\alpha_\infty - \alpha_0}{\alpha_\infty - \alpha}$ denselben konstanten Wert, ob man vom α- oder vom β-Isomeren ausgeht.

Vergleichen wir die Methylglukoside und die Methylgalaktoside miteinander, so sehen wir, dass die letztern sich bei gleicher HCl-Konzen-

I. 4·004 g β-Galaktosid auf 100 ccm 1·01-norm. *HCl*.
Temperatur 24·3°.

Zeit	Drehung	$k_1 + k_2$
0	— 2·0	—
2·5	+ 1·0	0·0200
4	2·8	0·0207
6	4·9	0·0208
9	7·6	0·0206
23	16·4	0·0207
30	19·1	0·0209
47	22·6	0·0205
∞	25·6	—

II. 4·020 g α-Galaktosid[1]) auf 100 ccm 1·01-norm. *HCl*.
Temperatur 24·3°.

Zeit	Drehung	$k_1 + k_2$
0	+ 43·1	
3	40·8	0·0205
6	38·9	0·0200
9	37·0	0·0208
22	31·9	0·0204
29	30·2	0·0203
∞	25·7	

tration sechs- bis siebenmal so schnell umwandeln, wie die erstern. Im Gleichgewichtszustand war bei den Glukosiden 23 %, bei den Galaktosiden 38 % in der β-Form vorhanden.

2. Die isomeren Pentacetate der Glukose.

Die Glukose gibt zwei isomere Pentacetate, denen eine gleichartige Formel zukommt wie den Methylglukosiden, nämlich:

$$AcO-CH-CHOAc-CHOAc-CH-CHOAc-CH_2OAc,$$
$$|\text{———————}O\text{———————}|$$

worin *Ac* die Acetylgruppe andeutet.

Wir bezeichnen das bei 112° schmelzende Isomere mit α, das bei 134° schmelzende mit β. Es war nun bekannt, dass man die β- in die α-Form umsetzen konnte durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und ein wenig Zinkchlorid. Auch von dieser Umwandlung liess sich die Geschwindigkeit verfolgen, und es zeigte sich, dass man auch hier keine vollständige Umwandlung hat, sondern dass:

$$\alpha \rightleftarrows \beta.$$

[1]) Es wurde durch Erhitzen im Vakuum über P_2O_5 wasserfrei gemacht.

Das Gleichgewicht liegt hier aber bei 90 % der α-Form. Das Resultat der Beobachtungen findet man in den folgenden Tabellen:

I. 5·064 g β-Pentacetat mit Essigsäureanhydrid und einem Gehalt 2 % $ZnCl_2$ auf 100 ccm. Temperatur 35°.

Zeit[1]	Drehung	$k_1 + k_2$
0	+ 1·3	
5·5	2·8	0·0095
21·5	6·3	0·0096
29	7·4	0·0093
46	9·7	0·0096
70	11·7	0·0096
195	14·3	
∞	14·5	

II. 5·063 g α-Pentacetat mit Essigsäureanhydrid mit einem Gehalt von 2 % $ZnCl_2$, auf 100 ccm. Temperatur 35°.

Zeit	Drehung	$k_1 + k_2$
0	+ 16·3	
18	15·7	0·0098
42	15·2	0·0098
66	14·8	0·0118
168	14·6	
∞	14·5	

In Tabelle 1 sieht man, dass $\frac{1}{t}\log\frac{\alpha_\infty - \alpha_0}{\alpha_\infty - \alpha}$ für die Umwandlung $\beta \rightarrow \alpha$ einen konstanten Wert hat, und in Tabelle 2, dass für den kleinen Bereich der Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ gleichfalls ungefähr derselbe Wert gefunden wird.

Auch bei 45° wurden Beobachtungen gemacht, wovon man das Resultat in der folgenden Tabelle sieht:

4·914 g β-Pentacetat mit Essigsäureanhydrid mit einem Gehalt von 2 % $ZnCl_2$, auf 100 ccm. Temperatur 45°.

Zeit	Drehung	$k_1 + k_2$
0	+ 1·5	
3	4·0	0·032
6	5·8	0·030
10	7·8	0·030
23	11·1	0·027
29	11·9	0·027
∞	14·1	

[1]) in Stunden.

Bei einer Temperaturzunahme von 10° wurde die Geschwindigkeit also dreimal so gross.

Auch von dieser Umwandlung könnte man annehmen, dass sie durch ein Zwischenprodukt, nämlich ein Additionsprodukt des Essigsäureanhydrids:

$$(AcO)_2CH—CHOAc—CHOAc—CHOAc—CHOAc—CH_2OAc$$

zustande käme. Dies ist aber weniger wahrscheinlich, weil es auch gelingt, die Umwandlung ohne Essigsäureanhydrid hervorzurufen. Blosses Erhitzen mit trocknem $ZnCl_2$ veranlasst sie auch, und ebenso wurde festgestellt, dass sie in einer Lösung von Chloroform stattfindet, das zuvor mit rauchender Schwefelsäure geschüttelt worden ist, und also SO_3 oder die Einwirkungsprodukte von SO_3 und $CHCl_3$ enthält. Wenn in dieser Flüssigkeit β-Pentacetat gelöst wurde, konnte nach kurzer Zeit durch Umkristallisieren reines α-Pentacetat daraus gewonnen werden.

Schliesslich bemerken wir hier noch, dass von Tanret[1]) das Bestehen eines dritten Pentacetats der Glukose behauptet wurde, mit dem Schmelzpunkt 86°. Dieses ist aber nur ein Gemisch der α- und β-Form, im Verhältnis, wie sie sich in einer mit Hinsicht auf beide Körper gesättigten alkoholischen Lösung befinden. Dies wurde durch die Löslichkeitsbestimmungen bewiesen: eine wässerig-alkoholische Lösung, gesättigt mit Tanretschem Präparat, enthielt ebenso viel Pentacetat wie eine Lösung im selben Lösungsmittel, die bei derselben Temperatur sowohl mit der α-, wie mit der β-Form gesättigt war.

3. Die Mutarotation der Zuckerarten.

Nachdem man lange über die Ursache der Drehungsänderungen von Zuckerlösungen gestritten hat, ist zwar diese Frage in der letzten Zeit ziemlich sicher gelöst, zu vollständiger Übereinstimmung aber ist man dabei bis heute noch nicht gelangt. Es sind noch zwei verschiedene Meinungen gültig: nach der einen würden die Drehungsänderungen (Mutarotation) von einem Hydratisierungsvorgang, nach der andern von einer Umwandlung zwischen zwei isomeren Formen verursacht werden. Diese beiden Ansichten stehen aber einander nicht mehr so scharf gegenüber wie früher, sondern es hat vielmehr allen Anschein, als ob man in der Kombination beider die Wahrheit suchen soll. Es scheint mir nicht überflüssig, trotz dem Vielen, was schon über diesen Gegenstand geschrieben worden ist, an dieser Stelle noch einige Bemerkungen darüber zu machen.

[1]) Bull. de la Soc. chim. (3) **13,** 261 (1895).



Die Zuckerderivate, von denen oben die Rede war, bestehen in zwei isomeren Formen, welche von der von Tollens für Glukose aufgestellten Formel:

$$\underbrace{HCOH-CHOH-CHOH-CH}_{O}-CHOH-CH_2OH$$

abgeleitet sind. In Analogie mit den gegenseitigen Umwandlungen bei diesen isomeren Derivaten liegt es nahe, vor der Hand anzunehmen, dass die Drehungsänderungen, welche Zuckerlösungen zeigen, ebenso von einer wechselseitigen Umwandlung zwischen den beiden Stereoisomeren nach der Tollensschen Formel veranlasst werden. Mit dieser Annahme sind die Resultate der vielen Untersuchungen über die Mutarotation in Übereinstimmung. Tanret entdeckte von verschiedenen Zuckerarten zwei Formen, wovon die eine Multi-, die andere Minusrotation zeigte. Beide gaben in Lösung schliesslich dieselbe Drehung, und Tanret meinte, dass sie sich in eine dritte Modifikation umsetzten. Aus dem zeitlichen Verlauf dieser Drehungsänderungen zeigt sich aber, dass die beiden Formen sich nicht in eine dritte, sondern nur ineinander umwandeln, und dass die vermeintlich dritte Modifikation von Tanret ein Gemisch ist von der multirotierenden α- und der minusrotierenden β-Form, im Verhältnis, wie sie sich beim Gleichgewicht befinden. Wenn nämlich die α- und die β-Modifikation eines Zuckers sich in Lösung in ein drittes γ-Isomere umwandelten, so hätte man zwei verschiedene Umwandlungen: $\alpha \rightarrow \gamma$ und $\beta \rightarrow \gamma$.
Für den zeitlichen Verlauf von beiden würde gelten:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{\alpha_\infty - \alpha_0}{\alpha_\infty - \alpha},$$

aber die beiden k brauchten einander nicht gleich zu sein. Hat man aber: $\alpha \rightleftarrows \beta$,

so ist: $$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \log \frac{\alpha_\infty - \alpha_0}{\alpha_\infty - \alpha},$$

d. h. ob man von α- oder β-Zucker ausgeht, in beiden Fällen wird man dieselbe Konstante bekommen. Das letzte wurde in der Tat bei den Versuchen gefunden. Es seien hier die betreffenden Untersuchungen von Hudson über den Milchzucker[1]) und diejenigen von Roux[2]) über Milchzucker und Glukose erwähnt.

Dass die α- und β-Form sich nicht in eine dritte umwandeln, sondern dass sie beim Gleichgewicht nebeneinander vorkommen, dafür

[1]) Diese Zeitschr. **44**, 487 (1903) und **50**, 273 (1904).
[2]) Ann. Chim. Phys. (7) **30**, 422 (1903).

spricht auch die Tatsache, dass beim Eindampfen der Lösung alles sich in der α-Form absetzt. Dies würde wohl seltsam sein, wenn die α-Form selbst nicht in der Lösung vorhanden wäre, aber wird gut erklärlich, wenn man die Existenz eines Gleichgewichts zwischen α- und β-Molekeln in der Lösung annimmt; die Lösung wird an α am ersten gesättigt, und weil diese Form auskristallisiert, geht allmählich unter Herstellung des Gleichgewichts β in α über.

Die multirotierende α- und die minusrotierende β-Modifikation eines und desselben Zuckers korrespondieren mit den beiden stereoisomeren Formen der Alkylglukoside und der Pentacetate von Glukose. Die Beweise dafür sind von Frankland Armstrong[1]) gebracht worden. Durch Spaltung des α-Methylglukosids mit Maltase bekam er eine multirotierende, durch Spaltung des β-Methylglukosids mit Emulsin eine minusrotierende Glukoselösung. Weiter fanden Behrend und Roth[2]), dass beim Acetylieren einer multirotierenden Lösung von Glukose in Pyridin hauptsächlich α-Pentacetat entstand; aber wenn die Multirotation zuvor durch Erwärmung aufgehoben war, entstand ein Gemenge von α- und β-Pentacetat.

Wie wir Seite 99 ff. abgeleitet haben, ist das Resultat der Geschwindigkeitsbestimmungen dasselbe, ob die zwei Isomeren sich direkt ineinander umsetzen, oder ob sich ein Zwischenprodukt bildet, wovon die Menge aber immer sehr klein bleibt. Also können wir bei der Mutarotation auch nicht entscheiden, ob die beiden Formen des Zuckers:

$$\underbrace{HOCH-(CHOH)_2-CH}_{O}-CHOH-CH_2OH$$

sich direkt oder durch Aufnahme und Abspaltung von H_2O ineinander umwandeln. Im letzten Falle würde man als Zwischenprodukt den hydratisierten Aldehyd:

$$(HO)_2CH-(CHOH)_4-CH_2OH$$

haben. Es ist sehr wohl möglich, dass dieser Körper eine Rolle bei der Mutarotation spielt, und dass er auch im Gleichgewichtszustande, wenn auch in geringer Menge, anwesend ist. Dadurch könnte erklärt werden, warum z. B. eine Glukoselösung doch auch Aldehydeigenschaften zeigt: Reagenzien, wie die Fehlingsche Lösung, würden auf diesen hydratisierten Aldehyd wirken; zur Herstellung des Gleichgewichts würde die kleine Menge dieses Körpers sich fortwährend aus der α- und β-Laktonform zurückbilden, und so alles als Aldehyd wirken können. Das Auftreten dieser hydratisierten Aldehydform als Zwischenprodukt

[1]) Journ. Chem. Soc. **83,** 1305 (1903). [2]) Lieb. Ann. **331,** 359 (1904).



wurde auch von Martin Lowry angenommen[1]). Er geht aber so weit, dass er eine direkte Umwandlung zwischen den α- und β-Molekeln, d. h. eine Umtauschung von H und OH am selben Kohlenstoffatom für unmöglich erachtet. Nach meiner Ansicht aber muss man die Möglichkeit einer solchen intramolekularen Umwandlung wohl annehmen, wenn man bedenkt, dass die Mutarotation auch in wasserfreien Lösungen stattfindet. So zeigten Behrend und Roth, dass Glukose in Pyridinlösung seine Drehung ebenso wie in Wasser ändert, und dies wurde auch von Purdie und Irvine[2]) für Tetramethylglukose gezeigt, wenn es in Chloroform gelöst ist. Zwar ist die Geschwindigkeit der Mutarotation in wasserfreien Lösungsmitteln immer viel kleiner als in Wasser, es ist aber, wie mir scheint, nicht wahrscheinlich, dass z. B. auch in Chloroform die Umwandlung von anwesendem Wasser bedingt sein würde. Weitere Argumente für die Möglichkeit einer intramolekularen Umlagerung zwischen beiden Stereoisomeren fanden wir bei den Pentacetaten von Glukose, die sich durch blosses Erhitzen mit $ZnCl_2$ und auch in einer Lösung von SO_3 in $CHCl_3$ ineinander umwandeln.

Die Tatsachen bringen uns also zu der Annahme, dass die Umwandlung zwischen den beiden isomeren α- und β-Zuckerarten durch intramolekulare Umlagerung stattfinden kann, in wässeriger Lösung aber zum Teil oder ganz durch intermediäre Bildung eines hydratisierten Aldehyds zustande kommt. Lowry meint, dass die letzte Form in wässeriger Lösung in erheblicher Menge anwesend ist, das Ergebnis der Geschwindigkeitsbestimmungen aber macht dies, wie gezeigt wurde, sowohl für den Zustand während der Umwandlung, wie beim Gleichgewicht unwahrscheinlich. Die Konzentration der hydratisierten Aldehydform wird vielmehr auch in wässeriger Lösung immer klein sein.

Bei einigen Zuckerarten, wie Glukose und Milchzucker, ergibt sich, dass eine der Modifikationen, und wohl meistens die α-Form, mit Wasser kristallisiert. Wenn nun wasserhaltige α-Glukose in wässeriger Lösung ihr Mol. H_2O behält, so wird sie vielleicht beim Übergang in β-Glukose, welche wasserfrei kristallisiert, zugleich einen Teil dieses Wassers abgeben. Die Mutarotation würde auch in diesem Fall durch die Umwandlung zwischen den α- und β-Isomeren verursacht, aber von Wasserabspaltung begleitet werden. Löst man wasserfreie α-Glukose in Wasser, so findet erst schnell Hydratisierung statt, wodurch die von Tollens beobachtete Wärmeentwicklung entsteht[3]). Danach wird der Übergang

[1]) Journ. Chem. Soc. **83,** 1314 (1903); **85,** 1565 (1904).
[2]) Journ. Chem. Soc. **85,** 1052 (1904).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **26,** 1799 (1893).

von α- in β-Glukose wahrscheinlich von Wasserverlust begleitet, obwohl natürlich die Tatsache, dass α-Glukose mit 1 H_2O und die β-Modifikation wasserfrei kristallisiert, keinen Beweis gibt, dass der Zustand dieser Isomere auch in wässeriger Lösung so ist.

Wie aber dieser Zustand sei, für den zeitlichen Verlauf der Mutarotation bleibt immer eine und dieselbe Gleichung gültig. Wir können doch im allgemeinen annehmen, dass ein Teil der α- und β-Zuckermolekeln hydratisiert in der Lösung anwesend sind. Es hat sich nun herausgestellt, dass das Gleichgewicht zwischen anhydrischen und hydratisierten Molekeln von derselben Modifikation sich sofort einstellt. Der wasserfreie und der wasserhaltige α-Milchzucker z. B. geben beide nach der Auflösung sofort dieselbe Drehung, für den Hydratisierungsvorgang ist also keine merkliche Zeit nötig. In verdünnten Lösungen wird nun das Gleichgewichtsverhältnis zwischen anhydrischen und hydratisierten Molekeln einer selben Modifikation unabhängig von der Konzentration sein, und also die Menge der anhydrischen Molekeln immer ein selber Bruchteil der totalen Konzentration der Modifikation sein. Die Gleichung für die Geschwindigkeit der Mutarotation wird nun:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 m (a_1 - x) - k_2 n (a_2 + x);$$

m und n sind darin die Bruchteile der totalen Konzentration $a_1 - x$ und $a_2 + x$, welche die Konzentration der anhydrischen α- und β-Molekeln ausmachen.

Man tut nach meiner Meinung am besten, das Kristallwasser der Zuckerarten nicht als Konstitutionswasser zu betrachten; auch bei den Alkylglukosiden sieht man, dass von zwei Isomeren das eine bisweilen wasserfrei, das andere mit Wasser kristallisiert. Jedenfalls ist es nicht wahrscheinlich, dass die hydratisierte α-Modifikation die hydratisierte Aldehydform mit der Gruppe $CH(OH)_2$ besitzt. Denn es wäre dann doch überraschend, dass bei der α-Form der Kohlenstoff—Sauerstoffring durch Wasser sofort gespalten würde, während er bei der β-Form in Gegenwart von Wasser beständig wäre.

Man könnte über die Konstitution des α- und β-Zuckers noch andere Annahmen machen, z. B., dass die α-Form, die ein Hydrat bildet, die Gruppe $HC{=}O$ enthielte, und dass β-Isomere die Laktonform mit der Gruppe $\underbrace{HCOH-(CHOH)_2-CH}_{O}$ hätte. Man würde dann aber zu unwahrscheinlichen Komplikationen kommen. Bei der Umwandlung von der Aldehyd- in die Laktonform würden doch die beiden stereoisomeren Molekelgattungen der letztern gleichzeitig entstehen. Be-

nennen wir diese beiden stereoisomeren Laktonformen mit β und β', und nehmen wir zunächst an, dass die Aldehyd- oder α-Form sich vollständig in β und β' umwandelt:

$$\alpha \begin{matrix} \nearrow \beta \\ \searrow \beta' \end{matrix},$$

dann bleibt die Frage offen, was nun die bekannte minusrotierende β-Form ist. Wäre sie z. B. β, dann wäre ihre Drehungsänderung durch eine unvollständige Umwandlung $\beta \rightleftarrows \beta'$ verursacht; die Vorgänge der Multi- und der Minusrotation wären dann aber zwei ganz verschiedene Reaktionen. Dem Verlauf der Multirotation würde hier ein komplizierter Vorgang zugrunde liegen: die α-Form würde in zwei Isomeren übergehen, die sich gleichzeitig auch ineinander umlagern könnten. Das einfache Ergebnis der Geschwindigkeitsversuche macht aber ein solches Verhältnis nicht wahrscheinlich.

Wenn man annähme, dass auch die Umwandlung von α in β und β' umkehrbar wäre, dass also:

$$\alpha \begin{matrix} \rightleftarrows \beta \\ \rightleftarrows \beta' \end{matrix},$$

so würde alles natürlich noch verwickelter sein; beim Gleichgewicht befänden sich dann α, β und β' alle nebeneinander. Nur könnte hier der einfache Verlauf der Multi- und Minusrotation noch erklärt werden, wenn man annimmt, dass die bekannte minusrotierende Isomerie ein Gemenge von β und β' wäre in dem Verhältnis, in dem sie sich im Gleichgewichtszustande befinden. Wie oben schon gesagt, ist es aber nicht wahrscheinlich, dass im Gleichgewichtszustande eine erhebliche Menge der Aldehydform vorhanden ist, und durch diese Ansicht würde man auch die Analogie mit den Umwandlungen der stereoisomeren Zuckerderivate aus dem Auge verlieren.

Wir haben also betonen wollen, dass am wahrscheinlichsten die Mutarotation immer bedingt wird durch eine wechselseitige Umwandlung zwischen zwei Stereoisomeren, dass diese Umwandlung bisweilen, wie bei Glukose und Milchzucker, vielleicht von Hydratisierung oder Dehydratisierung begleitet wird, dass aber in jedem Falle die stereoisomere Umwandlung die wesentliche ist.

Die wehmütige Pflicht ruht auf mir, meinem verstorbenen Lehrmeister, Prof. Dr. C. A. Lobry de Bruyn, der mich zu dieser Arbeit veranlasst und mir dabei mit soviel Interesse beigestanden hat, ein Wort des Dankes und der Verehrung zu widmen.

Amsterdam, Chemisches Laboratorium der Universität.

Referate.

1. Elemente und Verbindungen. Faraday - Lekture von W. Ostwald (Journ. Chem. Soc. 85, 506—522. 1904). Der allgemeinste Begriff, welcher als Grundlage aller chemischer Theorien dient, ist der einer Phase, den wir Willard Gibbs verdanken. Eine Phase ist ein physikalisch-homogener Stoff, welcher entweder chemisch-homogen ist oder aus einer Anzahl anderer Stoffe bestehen kann. Jede einzige Phase, unabhängig von ihrer chemischen Einfachheit oder Komplexität, besitzt zwei Freiheiten; erst wenn eine zweite Phase sich bildet, kommen Verschiedenheiten vor. Bei der Bildung einer solchen zweiten Phase müssen zwei verschiedene Fälle unterschieden werden: entweder verändern sich die Eigenschaften des Restes der ersten Phase während der Umwandlung in eine neue Phase, oder sie bleiben dieselben. Phasen der ersten Art nennt man Lösungen, die der zweiten hylotrope Stoffe.

Lassen wir aus einer Lösung eine neue Phase entstehen, so bekommen wir zwei Teile, welche verschiedene Eigenschaften besitzen. Diese Teile können getrennt werden, und wenn wir die Trennung in zwei Phasen wiederholt ausführen, bekommen wir endlich aus jeder Lösung eine bestimmte Zahl hylotroper Stoffe.

Im allgemeinen verhält sich ein hylotroper Stoff als solcher, nur innerhalb eines bestimmten Temperaturdruckgebiets. Ausserhalb dieses Gebietes gewinnt er die Eigenschaften einer Lösung, und es wird möglich, ihn in eine bestimmte Anzahl hylotroper Körper, welche wir als einfachere Körper bezeichnen, im Vergleich zum ersten Körper nämlich, zu trennen. Endlich wird es unmöglich, den hylotropen Körper in eine Lösung umzuwandeln, da seine Stabilitätsgrenze nicht erreichbar ist. Stoffe, welche nur hylotrope Phasen zu bilden fähig sind, nennen wir Elemente.

Bei den hylotropen Stoffen können wir zwei Fälle unterscheiden: 1. ist der hylotrope Körper nur bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck existenzfähig, und bei Änderung dieser Bedingungen wandelt sich der Körper in eine Lösung um. Dies ist der Fall mit Lösungen von konstantem Siedepunkt (z. B. mit den von Roscoe untersuchten, konstant siedenden Säuren) oder mit Kryohydraten usw. 2. verhält sich die Phase innerhalb eines bestimmten Temperaturdruckgebiets immer als ein hylotroper Körper; in diesem Falle haben wir eine Substanz oder ein chemisches Individuum.

Ein chemisches Individuum ist also der Grenzfall von hylotropen Lösungen und ist dadurch bestimmt, dass seine Eigenschaften bei einer teilweisen Umwandlung der Phase in eine andere, z. B. durch Destillieren oder Umkristallisieren, nicht verändert werden. Tatsächlich ist dies die Methode, mittels welcher reine Stoffe charakterisiert werden.

Es gibt einen kausalen Zusammenhang zwischen dem Konstantbleiben von Eigenschaften und konstanter Zusammensetzung; d. h., wenn es möglich ist, einen bestimmten Stoff aus andern Stoffen oder hylotropen Körpern zu bilden, so muss

das Gewichtsverhältnis der Komponenten einen bestimmten Wert besitzen, um diesen Stoff mit konstanten Eigenschaften entstehen zu lassen. Dies ist das Gesetz der konstanten Proportionen.

Bei der Bildung solcher Stoffe mit konstanten Eigenschaften verhalten sich Elemente und Verbindungen gleich, und daher muss in jedem Falle ein bestimmtes Verhältnis zwischen einem Stoff und dessen Bestandteilen, welche entweder Verbindungen oder Elemente sein können, vorhanden sein. Darum kann eine Verbindung nur auf eine Weise in ihre Bestandteile zerlegt, bzw. aus ihren Elementen gebildet werden. Wenn wir eine ternäre Verbindung ABC aus den Elementen A, B und C darstellen, so ist es einerlei, ob wir zuerst die Verbindung AB bilden und diese mit C zusammentreten lassen, oder zuerst die Verbindung AC bilden und dann diese mit B sich verbinden lassen, oder endlich die drei Elemente direkt zu der Verbindung ABC zusammentreten lassen.

Wenn wir A sich mit B verbinden lassen, bekommen wir ein bestimmtes Gewichtsverhältnis zwischen den beiden Elementen; dasselbe gilt für C, wenn es mit AB zu ABC zusammentritt. Da die Zusammensetzung von ABC von der Bildungsweise unabhängig ist, so ist die Zusammensetzung des Stoffs AC nicht willkürlich, sondern durch die von ABC gegeben, weil er A und C in demselben Gewichtsverhältnis enthalten muss, wie sie in ABC enthalten sind. Eben dasselbe gilt für die Verbindung BC; das Gewichtsverhältnis dieser Elemente muss dasselbe sein, wie in der ternären Verbindung ABC. Dies ist das Gesetz der Verbindungsgewichte.

Das Gesetz der multiplen Proportionen kann auf eine ähnliche Weise leicht abgeleitet werden; man hat nur dieselbe Überlegung durchzuführen, wenn zwei Elemente mehr als eine Verbindung bilden.

Es ist also möglich, die stöchiometrischen Beziehungen ohne Hilfe der Atomhypothese abzuleiten.

[In der diesjährigen Versammlung der Bunsengesellschaft (Zeitschr. f. Elekrochemie 10, 577. 1904) äusserte Roozeboom dagegen Bedenken, dass binäre Gemische mit einem konstanten Siedepunkt hylotrope Körper genannt werden. Ein besonderer Fall der binären Gemische, deren Eigenschaften ganz kontinuierlich in der ganzen Reihe ineinander übergehen, wird dadurch zu stark hervorgehoben.]

Nach der energetischen Theorie der Elemente sind diese Körper Punkte von maximaler Stabilität im Vergleich mit allen benachbarten denkbaren Substanzen. Nehmen wir an, dass eine Substanz durch zwei charakteristische Eigenschaften definiert wird. Wir setzen die Werte dieser zwei Eigenschaften in ein System von Planarkoordinaten ein; dann sind die einzelnen Elemente durch Punkte in einer Ebene dargestellt. In jedem Punkte errichten wir eine senkrechte gerade Linie, deren Länge der freien Energie der entsprechenden Substanz proportional ist. Auf diese Weise bekommen wir eine zusammenhängende Oberfläche, ähnlich der mit Stalaktiten behangenen Decke einer Höhle; das Ende jedes Stalaktits stellt ein Element dar. Die möglichen Änderungen zwischen den Elementen kann man durch das Fliessen eines an der Decke hängenden Wassertropfens darstellen. Um den Tropfen von einem Stalaktiten zu einem andern zu bringen, ist es notwendig, ihn über den Pass zwischen zwei Stalaktiten zu heben; dazu ist aber eine bestimmte Konzentration der freien Energie nötig, und die Unmöglichkeit, eine Steigerung der Energiekonzentration bis zu dem notwendigen Betrag zu bewirken, verhindert, dass wir die Elemente ineinander umwandeln können. In der

Ecke der Höhle, wo die Elemente mit den höchsten Verbindungsgewichten sich befinden, sind die Stalaktiten so kurz, dass sie schliesslich nicht mehr Stalaktiten vorstellen, sondern nur als Felder verschiedener Neigung auf der sich abdachenden Decke anzusehen sind. Der Wassertropfen wird jetzt freiwillig herunterfliessen und macht nur dort einen kurzen Aufenthalt, wo die Decke beinahe horizontal ist. Dies ist der Fall mit Radium und andern unbeständigen Elementen. Bei dem Radium kommt der Tropfen endlich an das Ende des Stalaktits des Heliums heran, welcher sehr lang ist (weil Helium keine Verbindungen bilden kann), und dadurch wird die mit dieser Umwandlung verbundene enorme Energieentwicklung erklärt. Nach dem Gesetz der Zwischenstufen kann man annehmen, dass intermediär verschiedene neue und kurzlebige Elemente entstehen, deren gegenseitige Umwandlung an die Entwicklung neuer und noch unbekannter Energieformen geknüpft ist. *T. S. Price.*

---

2. **Der Einfluss von feuchtem Alkohol und Chloräthyl auf den Siedepunkt des Chloroforms** von J. Wade und H. Finnemore (Journ. Chem. Soc. **85**, 938—949. 1904). Gewöhnlich nimmt man an, dass das aus Aceton dargestellte Chloroform mit dem aus Alkohol dargestellten identisch ist; dagegen hat man kürzlich gefunden, dass die zwei Produkte nicht dieselbe anästhetische Wirkung haben, und zwar steht die aus Aceton dargestellte Verbindung dem alkoholischen Produkt nach. Die Verff. finden, dass der Unterschied dieser zwei Produkte darin liegt, dass das aus Alkohol dargestellte Chloroform ein wenig, etwa 0·05 %, Chloräthyl enthält. Das Chloräthyl erniedrigt den Siedepunkt des Chloroforms, und den Verff. ist es gelungen, durch Fraktionierung mittels einer Youngschen Fraktioniervorrichtung diese Verbindung teilweise zu isolieren; durch Umwandlung in propionsaures Silber ist seine Gegenwart sicher nachgewiesen worden. Im Laufe dieser Untersuchung sind folgende Gemische mit konstanten minimalen Siedepunkten isoliert worden: Binäre Gemische: 1. Alkohol und Chloroform. Siedepunkt, 59·4° bei 760 mm; Dichte, 1·4125 bei 15/15°; enthält 7 % Alkohol. 2. Chloroform und Wasser. Siedepunkt, 56·1° bei 760 mm; enthält ungefähr 1 % Wasser. Ternäres Gemisch: Chloroform, Alkohol und Wasser. Siedepunkt 55·5° bei 760 mm; enthält 4 % Alkohol und 3·5 % Wasser.

Das in diesen beiden Gemischen enthaltene Wasser scheidet sich vom Destillat gleich aus. *T. S. Price.*

---

3. **Die Wirkung des Acetylchlorids auf das Natriumsalz des Diacetylacetons und die Konstitution der Pyronverbindungen** von J. N. Collie. (Journ. Chem. Soc. **85**, 971—980. 1904). Um die durch die Einwirkung des Acetylchlorids auf das Natriumsalz des Diacetylacetons erhaltenen Resultate zu erklären, schlägt der Verf. eine neue Formel, $\begin{array}{ccc} & O & \\ HC & | & CH \\ HC & O & CH \\ & | & \\ & C & \end{array}$, für das Pyron vor. Solch eine Substanz würde sich wie eine gesättigte Verbindung verhalten. Dem Benzol ähnlich, würde sie schwer reduzierbar sein und weder ein Oxim, noch ein Hydrazon bilden. Die Gegenwart eines Sauerstoffatoms, welches in einer so ungewöhnlichen Weise mit den andern Atomen verbunden ist, verursacht, dass das Pyron und

Dimethylpyron basische Eigenschaften besitzen, z. B. würde für das Hydrochlorid des Dimethylpyrons die Formel

$$CH_3-C \overset{O}{\diagup} \ldots \diagdown C-CH_3 \quad HC \; (H\text{-}O\text{-}Cl) \; CH \quad \underset{C}{}$$

gelten.

T. S. Price.

---

4. Die Konstitution des Hydrastinins von J. J. Dobbie und C. K. Tinkler (Journ. Chem. Soc. **85**, 1005—1010. 1904). Aus Beobachtungen der Absorptionsspektra schliessen die Verff., dass Hydrastinin in ätherischer oder chloroformischer Lösung eine Carbinolkonstitution besitzt, während in wässeriger oder alkoholischer Lösung es sich wie eine Ammoniumbase verhält. *T. S. Price.*

---

5. Das Absorptionsspektrum von p-Nitrosodimethylanilin von W. N. Hartley (Journ. Chem. Soc. **85**, 1010—1018. 1904). Beim Vergleich der jetzt für das Absorptionsspektrum des *p*-Nitrosodimethylanilins erhaltenen Resultate mit den auf Benzochinon und dessen Oxim, Dioxim, Chlorimid und Dichlorimid früher gemachten Beobachtungen (siehe British Association Report. 1902, 107) schliesst der Verf., dass eine Lösung von *p*-Nitrosophenol wahrscheinlich ein Gemisch von zwei Tautomeren darstellt, von denen das eine ein Phenol, das andere ein Oxim ist.

T. S. Price.

---

6. Das ultraviolette Absorptionsspektrum gewisser Enolketotautomeren. Erster Teil: **Acetylaceton und acetessigsaures Äthyl** von E. C. C. Baly und C. H. Desch (Journ. Chem. Soc. **85**, 1029—1041. 1904). Bekanntlich besteht ein grosser Unterschied zwischen den Eigenschaften der Alkaliderivate und den der Eisen- und Aluminiumderivate von β-Diketonen, β-Ketoestern usw. Die Verff. haben die ultravioletten Absorptionsspektra des Acetylacetons und des acetessigsauren Äthyls und deren metallischen Derivate untersucht, um die Struktur dieser Substanzen aufzuklären. Die Absorptionsspektra von Acetylaceton und dessen Beryllium-, Aluminium- und Thoriumderivaten zeigen ein gut ausgeprägtes Absorptionsband; also muss die Konstitution der metallischen Derivate der des Acetylacetons selbst ähnlich sein. Perkin hat schon auf Grund des magnetischen Drehungsvermögens gezeigt, dass das Acetylaceton wahrscheinlich aus einem Gemisch von 70% der Dienolmodifikation und 30% der Monoenolform besteht. Es scheint also, dass man den Schluss ziehen muss, dass die metallischen Verbindungen Derivate der Enolform sind. Dies wird anscheinend auch durch die mit acetessigsaurem Äthyl erhaltenen Resultate bestätigt; das Spektrum des für diese Untersuchung gebrauchten Esters zeigte kein Absorptionsband, während die Aluminiumverbindung ein solches Band aufwies. Der Acetessigester bestand also nur aus der Keto-, das Aluminiumsalz nur aus der Enolform.

Wenn man aber die Sache eingehender betrachtet, so kann man keinen Grund dafür angeben, weshalb Enolderivate ein Absorptionsband zeigen müssen. Aus den Arbeiten von Hartley ergibt sich, dass weder die doppelte Bindung, noch die Gegenwart einer Hydroxylgruppe ein Absorptionsband verursacht. Man kann also nicht sagen, dass die Enolgruppe, $-C(OH):CH-$, oder die Ketogruppe, $-CO:CH_2-$, das Absorptionsband hervorbringt, sondern muss nach einer andern

Erklärung suchen. Um diese Frage zu entscheiden, haben die Verff. die Absorptionsspektra zweier Derivate des Acetessigesters, nämlich des β-äthoxykrotonsauren Äthyls, $CH_3.C(OC_2H_5):CH.COOC_2H_5$, und des äthylacetessigsauren Äthyls, $CH_3CO.CHC_2H_5.COOC_2H_5$, untersucht. Die beiden Spektra zeigen kein Absorptionsband, und da Hartley und Dobbie schon gezeigt haben, dass die Einführung einer leichten Alkylgruppe den Typus des Spektrums nicht verändert, erscheint der Schluss berechtigt, dass die Absorptionsspektra der reinen Enolform und der reinen Ketoform kein Band zeigen. Dies wird dadurch bestätigt, dass das Spektrum des hydroxymethylenbernsteinsauren Äthyls, $COOC_2H_5.C(:CHOH)CH_2.COOC_2H_5$, in dem eine den Enolverbindungen ähnliche Struktur vorkommt, kein Band zeigt. Diese Verbindungen enthalten keine benzenoidische Struktur, welche immer von einem Absorptionsband begleitet wird. Die Verff. sind der Meinung, dass das Absorptionsband durch die mit der tautomeren Umwandlung der einen Modifikation in die andere verbundenen Vibration verursacht wird. Im allgemeinen kann man sagen, dass Absorptionsbanden bei allen Spektren dieses Typus in dynamischer Isomerie ihre Ursache finden. Um weitere Beweise hierfür zu bringen, ist die Einwirkung von Natriumhydroxyd und Chlorwasserstoffsäure auf Acetessigester studiert worden. Das Hydroxyd beschleunigt die Umwandlung dynamischer Isomeren, und die Beschleunigung hängt von der Konzentration des Hydroxyds ab. Man muss also ein Absorptionsband bekommen, dessen Länge oder Beständigkeit von der Konzentration des Hydroxyds abhängt. Die Säure muss gerade den gegenteiligen Einfluss ausüben. Die erhaltenen Resultate stimmten mit der Theorie überein. Man muss daher annehmen, dass die metallischen Derivate dieser Verbindungen ein Gemisch der beiden im Gleichgewicht stehenden Modifikationen bilden, obwohl es sehr schwer ist, sich eine diesen verschiedenen Verbindungen gemeinsame Vibration vorzustellen. Es scheint, als ob die Untersuchung der Absorptionsbande eine Methode gibt, um die Grösse der Reaktion zwischen zwei im Gleichgewicht stehenden Isomeren zu messen. *T. S. Price.*

---

7. Stereoisomere Glukosen und die Hydrolyse der glukosidischen Acetate von E. F. Armstrong und P. S. Arup (Journ. Chem. Soc. **85**, 1043—1049. 1904). Die Verff. haben die Geschwindigkeit der Hydrolyse von verschiedenen glukosidischen Acetaten durch Natriumhydroxyd in 33%iger alkoholischer Lösung gemessen. Die isomeren α- und β-Glukosepentacetate werden gleich schnell hydrolysiert; im Falle des β-Galaktosepentacetats verläuft die Hydrolyse viel schneller. Um die Geschwindigkeitskonstanten zu berechnen, haben die Verff. eine Gleichung zweiter Ordnung benutzt; es sind aber keine Konstanten erhalten worden. Die Tetracetate der α- und β-Methylglukoside und der α- und β-Methylgalaktoside werden gleich schnell hydrolysiert. Man kann annehmen, dass partiell acetylisierte Verbindungen beständiger als völlig acetylisierte Verbindungen sind. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse des Sukroacetats ist gleichfalls gemessen worden; die Acetylgruppen in dieser Verbindung verhalten sich den in den entsprechenden Glukoseacetaten ähnlich. *T. S. Price.*

---

8. Ionisation und chemische Verbindung von J. W. Walker (Journ. Chem. Soc. **85**, 1082—1098. 1904). Der Verf. macht darauf aufmerksam, dass die Annahme, dass alle chemischen Reaktionen zwischen Ionen stattfinden, insofern

unbefriedigend ist, als sie des experimentellen Beweises nicht fähig ist. Auch kann man nicht annehmen, dass, wenn eine Reaktion stattfindet, Ionen in nachweisbarer Menge vorhanden sein müssen. Folgender Versuch wird angeführt: Durch die Einwirkung von Zink auf trockene ätherische Lösungen von Chlorwasserstoffsäure wird Wasserstoff schnell entwickelt; dagegen bleibt Zink ohne Wirkung auf ätherische Lösungen von Trichloressigsäure. In beiden Lösungen kann man die Gegenwart von Ionen gar nicht beweisen, obwohl in wässeriger Lösung die beiden Säuren stark dissociiert sind. Also scheint die Annahme von Ionen in der ersten Lösung nicht statthaft zu sein. Wir wissen, dass viele Reaktionen durch Bildung von Zwischenverbindungen stufenweise vor sich gehen; viele solche Zwischenverbindungen sind nur dadurch existenzfähig, dass die Atome, aus denen sie zusammengesetzt sind, höhere Valenzen besitzen. Die Reaktion zwischen Jodäthyl und Chloroform in Gegenwart von Aluminiumchlorid, die unter Bildung von Jodoform glatt verläuft, ist untersucht worden, und es liess sich zeigen, dass Zwischenprodukte gebildet werden. Ähnliche Resultate sind erhalten worden, wenn man das Jodäthyl durch Jodmethyl und das Chloroform durch Tetrachlorkohlenstoff ersetzt. Bei der Bildung der Zwischenprodukte entstehen ionisierte Lösungen; aber bei einer ähnlichen Reaktion — der zwischen Bromäthyl und Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid —, bei der die Lösung auch ionisiert ist, findet nur eine sehr langsame Reaktion statt. Der Verf. zieht den Schluss, dass die Ionisation das Resultat einer durch potentielle Valenzen erzeugten chemischen Verbindung ist, und dass in diesen Fällen die Reaktionen nicht von vorangehender Ionisation abhängig sind.

Bisher sind die Alkylhaloide und die aromatischen Kohlenwasserstoffe als nicht dissociierende Media betrachtet worden; sie zeigen aber in Reaktionen, in denen sie teilnehmen, einen ionisierenden Einfluss, obwohl sie nur eine sehr niedrige Dielektrizitätskonstante besitzen. Solche Reaktionen sind die zwischen Bromäthyl und Benzol, resp. Naphtalin in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Die molekulare Leitfähigkeit einiger dieser Lösungen zeigt gut ausgeprägte Maxima und Minima, was auf Bildung von Verbindungen mit dem Lösungsmittel, d. h. Zwischenprodukte, hinweist. Diesen Maxima und Minima entsprechend finden manchmal Farbenänderungen in den Lösungen statt.

Beweise für die Bildung dieser Zwischenprodukte und deren relative Stabilität in der Friedel-Kraftsschen Reaktion sind dadurch erhalten worden, dass sehr wenig Säure entwickelt wird, bis die Konzentration des Aluminiumchlorids eine bestimmte Grösse übertrifft.

Der Verf. kommt zum Ergebnis, dass im allgemeinen eine durch das Vorhandensein höherer Valenzen bewirkte Verbindung der Ionisation oder der beobachtbaren chemischen Reaktion vorangeht. *T. S. Price.*

---

9. Ionisation und chemische Verbindung in den flüssigen Halogenwasserstoffsäuren und in flüssigem Schwefelwasserstoff von J. W. Walker, D. Mc-Intosh und E. Archibald (Journ. Chem. Soc. **85**, 1098—1105. 1904). Eine grosse Anzahl von organischen Substanzen bilden den elektrischen Strom gut leitende Lösungen, wenn man sie in der flüssigen Halogenwasserstoffsäure auflöst. Für eine Zusammenstellung der Verbindungen, welche untersucht worden sind, muss auf das Original verwiesen werden. Mit Chlorwasserstoffsäure wurden die Versuche

bei —100°, mit Bromwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff bei —80° und mit Jodwasserstoffsäure bei —50° ausgeführt.

Wenn man die Lösungen in den flüssigen Halogenwasserstoffsäuren betrachtet, findet man, dass, mit der Ausnahme der Kohlenwasserstoffe und deren Halogenderivate, beinahe alle untersuchten Substanzen, welche die Elemente Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthalten, mässig gut leitende Lösungen in mindestens einem der Lösungsmittel geben. Sogar die mit den Kohlenwasserstoffen verwandten Substanzen Thiophen und Pyrol sind gute Leiter. Obwohl der Schwefelwasserstoff ein sehr gutes Lösungsmittel für die meisten Substanzen ist, liefert er nur eine kleine Anzahl leitender Lösungen, und sehr wenige, welche gut leiten; aber in beinahe allen Fällen, in denen leitende Lösungen gebildet werden, kann man annehmen, dass chemische Verbindung zwischen dem Lösungsmittel und der gelösten Substanz stattfindet. Aus den beobachteten Tatsachen schliessen die Verff., dass in den meisten Fällen, wenn nicht in allen, Verbindung der gelösten Substanz mit dem Lösungsmittel der notwendige Vorläufer von Ionisation sein muss, obwohl eine solche Verbindung Ionisation nicht notwendigerweise verursacht. Es wird weiter untersucht, ob eine Verbindung zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz bei denjenigen Substanzen stattfindet, welche sich auflösen, aber nichtleitende Lösungen bilden. *T. S. Price.*

---

10. Einige Verbindungen des Aluminiumchlorids mit organischen Substanzen, welche Sauerstoff enthalten von J. W. Walker und A. Spencer (Journ. Chem. Soc. **85**, 1106—1110. 1904). Verbindungen des Aluminiumchlorids mit Äther, Anisol, benzoesaurem Äthyl, mandelsaurem Methyl, oxalsaurem Äthyl, Essigsäure, *o*-Nitrotoluol und *m*-Dinitrobenzol sind dargestellt worden, um zu sehen, ob es einen Zusammenhang zwischen der Zahl der Sauerstoffatome und der Zahl der in Reaktion tretenden Aluminiumchloridmoleküle gibt. Es scheint kein Zusammenhang zu bestehen. In einigen Fällen wird die Valenz des Sauerstoffs grösser als vier, z. B. in den Verbindungen des Aluminiumchlorids mit mandelsaurem Methyl ($C_6H_5CHOHCOOCH_3 . 4AlCl_3$) und mit Essigsäure ($CH_3COOH . 4AlCl_3$). Die andern Verbindungen bestehen aus einem Molekül der organischen Substanz und einem des Aluminiumchlorids; z. B. $(C_2H_5)_2O . AlCl_3$.

Die Verff. finden, dass das *o*-Nitrotoluol zwei Arten von Kristallen bildet, welche bei —10°, resp. —4·25° schmelzen. Das Molekulargewicht des Aluminiumchlorids in *o*-Nitrotoluol nimmt mit zunehmender Konzentration ab. *T. S. Price.*

---

11. Der Einfluss von Lösungsmitteln auf das Drehungsvermögen optischaktiver Verbindungen. 5. Teil: **Die optische Aktivität gewisser Tartrate in wässeriger Lösung** von T. S. Patterson (Journ. Chem. Soc. **85**, 1116—1152. 1904). Die Drehungsvermögen von Natrium-, Kalium-, Kaliummethyl-, Kaliumäthyl-, Kalium-*n*-propyl-, Methyl-, Äthyl- und *n*-Propyltartrat in wässeriger Lösung bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen zwischen 10 und 100° sind untersucht worden. In bezug auf das Drehungsvermögen und die durch Temperaturänderung bewirkte Rotationsveränderung verhalten sich Natrium- und Kaliumtartrate in sehr verdünnter wässeriger Lösung gleich; die Drehung nimmt mit der Temperatur zu, und bei unendlicher Verdünnung ist das Drehungsvermögen gleich, dem des Tartarylions entsprechend. Wenn man dagegen die homogenen Verbindungen

als überkaltete Flüssigkeiten bekommen könnte, so würde die Drehung mit Zunahme der Temperatur von 0 bis 100° abnehmen. Die Kurven, welche den Zusammenhang zwischen Temperatur und Drehungsvermögen darstellen, zeigen manchmal ein Maximum.

Von den drei Kaliumalkyltartraten besitzt der *n*-Propylester das höchste und der Methylester das niedrigste Drehungsvermögen, sei es in verdünnter Lösung oder im homogenen Zustand. Verdünnte Lösungen aller dieser Verbindungen zeigen Temperaturen von maximaler Drehung.

Beim Auflösen in Wasser erhöht sich die Drehung der drei Alkyltartrate; in verdünnter Lösung nimmt die Drehung mit Temperaturzunahme schnell ab, was gerade das Gegenteil zu dem Verhalten der homogenen Ester bildet.

Für eine Diskussion der erhaltenen Resultate soll auf das Original verwiesen werden, da die Verhältnisse sehr verwickelt sind. Der Verf. macht darauf aufmerksam, dass bei Substanzen, welche Temperaturen von Rotationsmaxima aufweisen, es vielleicht geeignet sein wird, die Drehungsvermögen bei diesen Temperaturen zu vergleichen, d. h. die Temperaturen von maximalen Drehungsvermögen sind „korrespondierende Temperaturen". (Vergl. Winther, diese Zeitschr. **41**, 161 und **45**, 331.) *T. S. Price.*

---

12. Der Einfluss von Lösungsmitteln auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Verbindungen. 6. Teil: **Der Zusammenhang zwischen dem Lösungsvolumen und dem Drehungsvermögen der Dialkyl- und Kaliumalkyltartrate in wässeriger Lösung** von T. S. Patterson (Journ. Chem. Soc. **85**, 1153—1158. 1904). Der Verf. berechnet, nach der Traubeschen Methode, die molekularen Lösungsvolumina von Dimethyl-, Diäthyl-, Di-*n*-propyl-, Kaliummethyl-, Kaliumäthyl- und Kalium-*n*-propyltartraten und vergleicht die durch Lösung in Wasser bedingten Volumenänderungen mit den entsprechenden Drehungsveränderungen. In beiden Reihen erzeugt eine Zusammenziehung von 1 ccm pro g-Molekül die grösste Drehungsänderung im Falle des Methyl-, und die geringste Drehungsänderung im Falle des *n*-Propylesters. Wenn man einen kausalen Zusammenhang zwischen Lösungsvolumen und Drehungsvermögen postuliert (**37**, 632, 1901), ist es möglich, eine annähernde Erklärung der durch Lösung im Wasser erzeugten Drehungsänderungen zu geben. *T. S. Price.*

---

13. Reaktionen, bei denen eine Kohlenstoffverbindung Cyanwasserstoff addiert. 1. Teil von A. Lapworth (Journ. Chem. Soc. **83**, 995—1005. 1903). Um die Bedingungen der Addition von Cyanwasserstoffsäure zu verschiedenen Kohlenwasserstoffverbindungen zu erfahren, hat der Verasser das Kampferchinon mit dieser Säure in Gegenwart von Reagenzien, welche einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben könnten, gemischt. Eine qualitative Messung der Reaktionsgeschwindigkeit würde dadurch erzielt werden, dass man die für das Verschwinden der Farbe des Chinons nötige Zeit notiert. In wässeriger Lösung verläuft die Reaktion sehr langsam; Säuren üben eine hemmende, dagegen starke Basen eine erheblich beschleunigende Wirkung aus; Salze schwacher Säuren wirken auch beschleunigend ein. Es ist wahrscheinlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Cyanionen abhängt, was durch weitere Versuche mit Benzylidenbenzylcyanid und Phoron unterstützt wird.

Nach der Meinung des Verf. ist der Mechanismus der Reaktion wahrscheinlich folgender:

(1). $R_2C:O + CN' \longleftrightarrow R_2C(CN).O'$. (2). $R_2C(CN).O' + H^{\cdot} \longleftrightarrow R_2C(OH)CN$.

Wenn man die Annahme macht, dass die Geschwindigkeit der zweiten Reaktion unendlich gross im Vergleich mit der der ersten Reaktion ist, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration der Cyanionen proportional. (In dieser Beziehung vgl. Bredig und Stern, Zeitschr. f. Elektrochemie **10,** 586. 1904 und diese Zeitschrift **50,** 513. 1904). Wenn man eine Erklärung auf Grund von Ionenreaktionen vermeiden will, so kann man den Reaktionsverlauf durch die Gleichungen:

(1). $:C:O + KCN = :C(OK)CN$ (2). $:C(OK)CN + HCN = :C(OH)CN + KCN$

darstellen.

Unter Annahme dieser Erklärung der Cyanwasserstoff-Additionsreaktionen kann gefolgert werden, dass, wenn das Additionsprodukt gegen Alkalien ziemlich beständig ist, es nicht notwendig sein wird, den Cyanwasserstoff frei zu machen; man kann Cyankalium allein benutzen. Dies wird durch Versuche mit Kampferchinon, Benzaldehyd, Benzylidenbenzylcyanid und Phoron bestätigt. Der Verf. stellt den Mechanismus der Benzoinkondensation folgendermassen dar (vergl. Bredig und Stern, loc. cit.):

1. Bildung von Mandelsäurenitril durch Einwirkung von Cyankalium auf das Benzaldehyd.

2. Kondensation des Mandelsäurenitrils in alkalischer Lösung mit Benzaldehyd. Das unbeständige Cyanhydrin des Benzoins wird gebildet.

$$HO-\underset{\underset{CN}{|}}{\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{C}H} + \overset{\overset{C_6H_5}{|}}{C}H:O = HO-\underset{\underset{CN}{|}}{\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{C}}-\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{C}HOH$$

3. Abspaltung des Cyanwasserstoffs von dem Cyanhydrin mit Bildung von Benzoin. *T. S. Price.*

---

14. Reaktionen, bei denen eine Kohlenstoffverbindung Cyanwasserstoff addiert. 2. Teil: **Die Cyanhydrine als komplexe Säuren betrachtet** von A. Lapworth (Journ. Chem. Soc. **85,** 1206—1214. 1904). Nach der in dem vorhergehenden Referat aufgestellten Hypothese des Mechanismus der Cyanwasserstoffaddition muss man die Cyanhydrine als Substanzen mit sauren Eigenschaften betrachten. Der Verf. untersucht nun weiter, ob in Gegenwart eines Überschusses von Cyankalium dessen Additionsprodukte mit Carbonylverbindungen isoliert werden können, und ob solche Additionsprodukte Elektrolyte sind. Die Cyankaliumderivate von Benzaldehyd, $C_6H_5CH{<}^{OK}_{CN} + \text{aq}$, und die des Kampferchinons,

$$C_{10}H_{14}{<}\begin{matrix} C{<}^{OK}_{CN} \\ | \\ CO \end{matrix} + \text{aq},$$

sind isoliert worden. Professor James Walker hat die Leitfähigkeit der letztern Verbindung gemessen und ist der Meinung, dass es ein ziemlich guter Leiter ist. Der Verf. glaubt auch bewiesen zu haben, dass das Cyanhydrin, $CN.C.(CH_3)_2.CH_2.C.CH_3(OH)CN$, eine schwächere Säure als β-Naphtol, und daher als Cyanwasserstoffsäure aufzufassen ist. Dem Ref. scheint der Beweis nicht ganz einwandfrei zu sein, die Versuchsfehler können einen ziem-

lich hohen Wert erreichen. Eine befriedigende Methode zum Vergleichen der Affinitäten der Cyanhydrine mit der Cyanwasserstoffsäure konnte nicht erhalten werden. *T. S. Price.*

15. Reaktionen, bei denen eine Kohlenstoffverbindung Cyanwasserstoff addiert. 3. Teil: **Einwirkung von Cyankalium auf Mesityloxyd** von A. Lapworth (Journ. Chem. Soc. **85**, 1214—1225. 1904). Der Verf. macht von der Erfahrung Gebrauch, die er in den ersten zwei Teilen (siehe vorherg. Reff.) bekommen hat, um die Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Mesityloxyd zu studieren. *T. S. Price.*

16. Studien über asymmetrische Synthesen. Reduktion von Menthylbenzoylformiat und die Einwirkung von Magnesium-Alkylhaloiden auf Menthylbenzoylformiat von A. McKenzie (Journ. Chem. Soc. **85**, 1249—1262. 1904). Menn man *l*-Menthylbenzoylformiat, $C_6H_5.CO.COOC_{10}H_{19}$, als Ausgangsprodukt nimmt und solche Derivate darstellt, dass das Kohlenstoffatom in der Benzoylgruppe (C_6H_5CO—) asymmetrisch wird, so darf man nach E. Fischer (Ber. **27**, 3231. 1894 usw.) erwarten, dass durch den Einfluss des aktiven Menthylrestes nur die eine aktive Form dieser neuen asymmetrischen Gruppe entstehen wird; wenn man also die Menthylgruppe durch Hydrolyse abspaltet, so sollte der andere Teil des Moleküls optisch aktiv sein. Mittels der Grignardschen Reaktion hat der Verf. die zwei Verbindungen $C_6H_5.CH_3.C(OH).COOC_{10}H_{19}$ und $C_6H_5.C_2H_5.C(OH).COOC_{10}H_{19}$ aus Menthylbenzoylformiat dargestellt. Nach Hydrolyse dieser Verbindungen und Entfernung des *l*-Menthyls entstand eine Lösung der Phenylmethylglykolsäure, resp. der Phenyläthylglykolsäure. In beiden Fällen war, wie erwartet wurde, die Lösung optisch aktiv. Die Drehungen der freien Säuren in alkoholischer Lösung waren: für die Methylverbindung $[\alpha]_D^{18} = -9.5^\circ$, und für die Äthylverbindung $[\alpha]_D^{19} = -1.03^\circ$.

Der Verf. hat auch Andeutungen dafür erhalten, dass, wenn Menthylbenzoylformiat zu Menthylmandelat, $C_6H_5.CHOH.COOC_{10}H_{19}$, reduziert wird, auch in diesem Falle eine asymmetrische Synthese bewerkstelligt wird. *T. S. Price.*

17. Der Zusammenhang zwischen Stellungsisomerie und optischer Aktivität. 1. Teil: **Das Drehungsvermögen der Menthylester der isomeren Chlorbenzoesäuren** von J. B. Cohen und S. H. C. Briggs (Journ. Chem. Soc. **83**, 1213—1216. 1903). Die Verff. haben die Drehungsvermögen der Menthylester der drei Mono- und der sechs Dichlorbenzoesäuren bestimmt. Die Resultate sind die folgenden:

Menthyldichlorbenzoesaurer Ester	Schmelzpunkt	$[m]_D^{20}$
2:3	—	— 172·9
2:4	—	— 209·6
2:5	28—29	— 199·4
2:6	134—135	— 113 †
3:4	—	— 227·5
3:5	—	— 233·2
Menthylbenzoat	54	— 236·3*

† Extrapol. aus chloroformischer Lösung, * extrapol. aus benzolischer Lösung.

(Die Drehungen für die Monochlorester sind in einem gleichfolgenden Referat gegeben.)

Die Reihenfolge des Drehungsvermögens, mit dem niedrigsten anfangend, ist 2:6, 2:3, 2:5, 2:4, 3:4, 3:5; d. h. ortho, meta, para, in bezug auf das Esterradikal. Bei den 2:3- und 2:5-Estern besetzen die Chloratome die Ortho- und Parastellungen in beiden Fällen, und doch sind die Drehungen voneinander ganz verschieden. Man kann die Ursache nicht darin finden, dass die Schwerpunkte dieser zwei Verbindungen verschieden sind, da die niedrigen Drehungen der 3:4- und 3:5-Isomeren mit einer solchen Theorie nicht im Einklang stehen.

T. S. Price.

---

18. **Der Zusammenhang zwischen Stellungsisomerie und optischer Aktivität.** 2. Teil: **Die Drehungen der Menthylester der isomeren Chlorbrombenzoesäuren** von J. B. Cohen und H. S. Raper (Journ. Chem. Soc. 85, 1262—1271. 1904). Folgende Tabellen enthalten eine Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

Chlorbrombenzoesäure *Cl*: *Br*	Schmelzpunkt
2:3	165
3:2	143—4
2:4	166—7
4:2	154—5
2:6	143—4
2:5	155—6
5:2	148—9
3:4	218
4:3	214
3:5	189—190

Der Einfluss der Vertauschung der zwei Halogene ist sehr ausgeprägt. Wenn das Chlor eine zur Carboxylgruppe nähere Stellung als das Brom besitzt, ist der Schmelzpunkt höher als im umgekehrten Falle. Der Schmelzpunkt ist am höchsten, wenn die beiden Halogene so weit wie möglich (3:4) von der Carboxylgruppe sich befinden, und am niedrigsten, wenn sie in der nächsten Stellung (2:6) sind. Es ist bemerkenswert, dass für die Menthylester gerade das Umgekehrte gilt.

Menthylester der Chlorbrombenzoesäure *Cl*: *Br*	Schmelzpunkt	$[m]_D^{20}$
2:3	31—32	— 172·5
3:2	—	— 193·5
2:4	—	— 203·9
4:2	—	— 219·2
2:5	34—35	— 190·2
5:2	37	— 207·8
2:6	144—145	— 32·5
3:4	46—47	— 207·9
4:3	35—36	— 220·9
3:5	—	— 235·9
Menthylbenzoat	54	— 236·3

Die grösste Verminderung des Drehungsvermögens tritt dann ein, wenn die Halogene zum Esterradikal in Orthostellung, die kleinste, wenn sie in Metastellung ein-

treten. Wenn das Chlor in einer nähern Stellung zur Estergruppe steht als das Brom, ist die Rotationsverminderung grösser als im umgekehrten Falle. Das Brom erniedrigt das Drehungsvermögen weniger als das Chlor.

Die zwei symmetrischen Verbindungen stehen zueinander in grossem Kontrast. Die 2:6-Verbindung besitzt einen hohen Schmelzpunkt und eine niedrige Drehung; dagegen die 3:5-Verbindung einen niedrigen Schmelzpunkt und eine hohe Drehung. Die Verff. vergleichen auch die Drehungen mit den der entsprechenden menthyldichlorbenzoesauren Ester (siehe voriges Referat).

T. S. Price.

---

19. Der Zusammenhang zwischen Stellungsisomerie und optischer Aktivität. 3. Teil: **Die Drehungen der Menthylester der isomeren Jodbenzoesäuren** von J. B. Cohen und H. S. Raper (Journ. Chem. Soc. **85**, 1271—1274. 1904). Die Resultate sind folgende:

	Menthylchlorbenzoat (*Cohen u. Briggs*) $[m]_D^{20}$	Menthylbrombenzoat (*Tschugaeff*) $[m]_D^{20}$	Menthyljodbenzoat (*Cohen u. Raper*) $[m]_D^{20}$
ortho-	— 195·0	— 205·3	— 246
meta-	— 236·9	— 238·7	— 234·5
para-	— 237·3	— 238·8	— 241·2

Das Wichtigste ist, dass die Substitution von Jod an Stelle des Broms in den Orthoverbindungen eine grosse Änderung des Drehungsvermögens bewirkt. Der Grösse des Drehungsvermögens nach ordnen sich die Verbindungen in der Reihenfolge ortho-, meta-, para-, wie es bei andern Verbindungen schon gefunden worden ist. (Frankland und Wharton [**35**, 379. 1900], Guye und Babel usw.)

Aus den Resultaten schliessen die Verff., dass das Drehungsvermögen von zwei Faktoren abhängt: 1. von der chemischen Natur der inaktiven Gruppe, 2. von deren Stellung zur aktiven Gruppe.

T. S. Price.

---

20. Chemische Dynamik der Reaktion zwischen Natriumthiosulfat und organischen Halogenverbindungen. 1. Teil: **Alkylhaloide** von A. Slator (Journ. Chem. Soc. 85, 1286—1304). Jodmethyl reagiert quantitativ mit Natriumthiosulfat nach der Gleichung $Na_2S_2O_3 + CH_3J = NaS_2O_3.CH_3 + NaJ$, oder besser, $S_2O_3'' + CH_3J = CH_3.S_2O_3' + J'$. Auf eine ähnliche Weise reagieren die andern Alkylhaloide. Der Verf. hat die Geschwindigkeit dieser Reaktionen, meistenteils in verdünnter wässeriger Lösung, gemessen. Der Reaktionsverlauf kann leicht durch Titrieren des Thiosulfats mittels Jod verfolgt werden. Das Reaktionsgemisch enthielt nichtäquivalente Mengen der reagierenden Substanzen; in den meisten Fällen war Thiosulfat im Überschuss vorhanden.

Die Geschwindigkeitskonstanten, nach einer Gleichung der zweiten Ordnung berechnet, waren folgende:

	J	*Br*	*Cl*
CH_3	0·90 (3·0)	0·91 (3·1)	0·022 (3·2)
C_2H_5	0·05 (3·4)	0·031 (3·0)	klein

Die eingeklammerten Zahlen stellen den Temperaturkoeffizient für eine Änderung von 10° dar.

Im Gegensatz zu der Reaktion zwischen salpetersaurem Silber und Alkyljodiden (Donnan und Burke, **50**, 373. 1904) hat eine Veränderung der Konzentration der Reagenzien nur einen kleinen Einfluss auf den Wert der Geschwindigkeitskonstante; bei Zunahme der Thiosulfatkonzentration nimmt die Geschwindigkeitskonstante ein wenig ab. Man kann dies durch die Änderung der Dissociation des Thiosulfats qualitativ erklären. Es ist bemerkenswert, dass die Bromide und Jodide mit beinahe derselben Geschwindigkeit reagieren. In alkoholischer Lösung (ungefähr 30%) wird die Geschwindigkeit verdreifacht.

Bei den Äthylenhaloiden sind die Verhältnisse verwickelter, wie folgende Tabelle zeigt.

Haloide	NaS_2O_3-Äquivalente, mit welchen das Haloid reagiert	Ordnung der Reaktion	Geschwindigkeitskonstante	Temperaturkoeffizient für 10°
$C_2H_4J_2$	2	Bimolekular	0·99 bei 25°*	2·9
C_2H_4JBr	2	„	0·21 „ 25°*	2·6
$C_2H_4Br_2$	1	„	0·49 „ 50°	2·9
C_2H_4JCl	1	† Unimolekular	0·004 „ 50°	—
C_2H_4BrCl	1	† „	0·0015 „ 50°	3·0

(† Überschuss von Thiosulfat. * Lösungsmittel: Alkohol + Wasser.)

Bemerkenswert ist es, dass die Reaktion zwischen C_2H_4JCl, resp. C_2H_4BrCl und einem Überschuss des Thiosulfats erster Ordnung ist, während bei Überschuss des Haloids sie zweiter Ordnung wird.

Die für die Äthylenhaloide erhaltenen Resultate können folgenderweise erklärt werden. Wir nehmen an, dass zwei Formen, α und β, des Haloids existieren; dann schreitet die Reaktion stufenweise vor, nach den Gleichungen

$$(1) \quad \alpha C_2H_4ClBr = \beta C_2H_4ClBr$$

$$(2) \quad \beta C_2H_4ClBr + Na_2S_2O_3 = C_2H_4Cl.NaS_2O_3 + NaBr.$$

Wenn die Geschwindigkeit der zweiten Reaktion sehr gross im Vergleich mit der der ersten ist, so ist die Reaktion erster Ordnung. Sind aber die Geschwindigkeiten der beiden Reaktionen ungefähr dieselben, dann liegt die Ordnung der Reaktion zwischen 1 und 2. Wenn dagegen die Geschwindigkeit der ersten Reaktion sehr gross im Vergleich mit der der zweiten ist, so ist die Reaktion zweiter Ordnung.

Die Existenz einer Gleichung (1) anzunehmen, stösst auf eine grosse Schwierigkeit. Denn die Haloide sind nicht dissociiert, und bis jetzt haben wir keinen Beweis dafür, dass diese Verbindungen als Tautomere existenzfähig sind.

T. S. Price.

---

21. Die Natur der Lösung von Jod in einer wässerigen Lösung von Jodkalium von C. H. Burgess und D. L. Chapman (Journ. Chem. Soc. **85**, 1305—1317. 1904). Es ist schon von Jakowkin (**13**, 539. 1894) und Dawson (**37**, 633. 1901) gezeigt worden, dass eine Lösung von Jod in wässerigem Jodkalium sich verhält, als ob sie die Verbindung KJ_3 enthält. Dawson hat aus Jakowkins und seinen eigenen Resultaten abgeleitet, dass die Ionisationskonstanten von KJ_3 und KJ gleich sein müssen. Die Verff. haben jetzt die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten der J_3'- und J'-Ionen nach zwei voneinander unabhängigen Methoden gemessen: 1. durch einen Vergleich der mittels desselben Stromes zur

Anode übergeführten Menge Jods in wässerigen Lösungen, welche Jodkalium, resp. Jod in Jodkalium gelöst enthalten; 2. durch einen Vergleich der Leitfähigkeiten derselben Lösungen. Als Mittelwerte der relativen Wanderungsgeschwindigkeiten der J_3'- und J'-Ionen, mittels der zwei verschiedenen Methoden bestimmt, sind 0·556 und 0·553 erhalten worden. Diese Zahlen, die praktisch identisch sind, bestätigen die Schlüsse früherer Beobachter.

Die Verff. schlagen eine neue Methode vor, um die Gleichgewichtsgleichungen in diesem Falle zu schreiben. *T. S. Price.*

Bücherschau.

Dr. J. Fricks Physikalische Technik oder Anleitung zu Experimentalvorträgen, sowie zur Selbstherstellung einfacher Demonstrationsapparate. Siebente, vollkommen umgearbeitete und stark vermehrte Auflage von O. Lehmann. In zwei Bänden. Erster Band, erste Abteilung. Mit 2003 in den Text eingedruckten Abbildungen und dem Bildnis des Verfassers. XXIII + 630 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1904. Preis M. 16.—.

In der Vorrede berichtet der Verf., dass er selbst Gelegenheit gehabt hat, Fricks Apparate und Einrichtungen eingehend kennen zu lernen. Bei der wohlbekannten Liebe, mit der er sich den Fragen des physikalischen Unterrichts sowohl nach der innern wie äussern Seite gewidmet hat, erschien er demgemäss als der geeignetste Mann, das Werk jenes ausgezeichneten Schulmannes fortzusetzen, bzw. zu erneuern. Wie sorgfältig er über die Aufgabe nachgedacht hat, ergibt sich aus den Erörterungen der Vorrede, die nach vielen Hinsichten beachtenswerte Bemerkungen bringt.

Wenn dennoch der Berichterstatter sein allgemeines Bedenken gegen die Erneuerung alter Bücher durch einen neuen Verf. auch hier wieder bestätigt findet, so liegt dies vor allen Dingen an dem sehr grossen Umfange, den dieser neue Frick anzunehmen droht. Der alte war ein handlicher Oktavband von rund einem halben Tausend Seiten. Der vorliegende erste Teil des ersten Bandes umfasst bereits 630 Seiten; in wieviel Teile dieser und der zweite Band noch aus buchbinderischen Rücksichten zerfallen wird, scheint noch nicht bestimmbar zu sein. So liegt die Aussicht vor, dass schliesslich ein so umfangreiches Werk entsteht, dass für dessen Preis schon ein erheblicherer Apparat beschafft werden könnte.

Der vorliegende Teil enthält fünf Kapitel, welche nach einer Einleitung über physikalische Demonstrationen und das Institutionsgebäude das grosse Auditorium, das Vorbereitungszimmer und kleine Auditorium, die Sammlungs- und Verwaltungsräume und die Räume für Mechaniker und Diener behandeln. Wie man aus dieser Disposition ersieht, handelt es sich nicht mehr, wie beim alten Frick, um Hilfe für den Mittelschullehrer mit kleinen Mitteln und grosser Liebe zur Sache, sondern um die Einrichtung von Instituten grossen Stils, wie sie sich nur Universitäten und technische Hochschulen leisten können. Den Direktoren solcher Anstalten, welche ihre Institute etwa neu zu bauen oder gründlich umzugestalten haben, wird das Werk eine Fülle wertvoller Winke und Nachweise bringen, zumal der Verf. überall aus eigener Anschauung und Erfahrung spricht. Dies bringt allerdings bei grosser Zuverlässigkeit des Gebotenen auch eine ge-

wisse Einseitigkeit hervor, da selbst die grösste Hingabe an die Sache eine gleich vollständige Kenntnis alles Vorhandenen und eine entsprechende Auswahl des Allerbesten nicht ermöglicht.

Wie vollständig der Gegenstand behandelt wird, mag aus den Untertiteln des zweiten Kapitels entnommen werden. Es gelangt zur Besprechung: Die Architektur des Hörsaals, die Tafeln, der Experimentierraum, die Versenkung, der Schnürboden, die Wasserleitung, die Wasserablaufleitung, die Gasleitung, die Wasserluftpumpe, das Wasserstrahlgebläse, die Dampfleitung, die elektrische Leitung, die Schalttafelanlage, die Verteilungsleitungen, die Akkumulatorenanlage, Elektromotoren, die Transmission, verschiedene Motoren, die Dynamomaschinen, die Wechselstromanlage, die Drehstromanlage, Niederspannungsanlage, die Hochspannungsanlage, die Druckwasserleitung, die Niederdruckwasserleitung, die Druckluftleitung, die Vakuumleitung, die Gasometerleitung, die Windleitung, die Luftpumpenleitung, die Warmwasserleitung, die Kühlleitung, die Leerleitung, die Abzugsleitung, die Galvanometer- und Elektrometerleitung, die Uhrleitung, die Klingelleitung, die Telephonanlage, die Schallleitung, die Leitung für Luftwellen, der grosse Projektionsapparat, der kleine Projektionsapparat, der Heliostat und Scheinwerfer, das Projektionsmikroskop, die Beleuchtung, die Verdunklung, die Heizung, die Ventilation, die Waschwasserleitung, die Regenwasserleitung, die Trinkwasserleitung, die Feuerwehrleitung, die Bänke, die Garderobe. *W. O.*

Das Königliche Materialprüfungsamt der Technischen Hochschule zu Berlin. Denkschrift zur Eröffnung, bearbeitet von dem Direktor A. Martens und dem Bauleiter M. Guth. 380 S. Berlin, J. Springer 1904. Preis M. 10.—.

Die vorliegende Denkschrift ist ein weiteres glänzendes Zeugnis für den wissenschaftlichen Charakter, mit welchem in Deutschland technische Probleme behandelt werden. Es handelt sich um die Beschreibung der Neuanlage der Anstalt, die auf dem Gelände der Domäne Dahlem hergestellt worden ist, und die insgesamt ein Institut von ganz ungewöhnlicher Ausdehnung darstellt. Eine Anschauung gibt die Tatsache, dass die Gesamtsumme der nutzbaren Flächen sämtlicher Räume in allen Geschossen zusammen etwas mehr als ein Hektar beträgt.

Das Werk umfasst zunächst eine Geschichte der technischen Versuchsanstalten Berlins in den letzten zwanzig Jahren, sodann eine genaue Beschreibung der gegenwärtigen Einrichtungen nach der baulichen Seite, der Organisation und der Betriebseinrichtung. Zahlreiche Abbildungen veranschaulichen die Einzelheiten.

Es kann hier nicht versucht werden, auch nur eine Vorstellung von der ganzen, mannigfaltigen und verwickelten Einrichtung dieser Anstalt zu geben. Doch möchte der Berichterstatter sich nicht versagen, eine kennzeichnende Stelle aus dem Schlussworte des Direktors anzuführen. „Es ist unter allen Umständen nötig, dass der Staat über ein öffentliches Materialprüfungsamt verfügt, das vermöge seiner Einrichtungen und der zuverlässigen Tüchtigkeit seiner Beamten unbedingt an erster Stelle steht. Seine Leistungsfähigkeit und sein Wirken müssen vermöge der Stellung ausserhalb der Interessen von Erzeuger und Verbraucher es immer über die vom industriellen Kapital errichteten grossen Anstalten erheben. Nur so wird man die Gefahr vermeiden, dass sich die Kapitalmacht die Wissenschaft dereinst einseitig zum Nutzen macht.“ *W. O.*

Beiträge zur Frage des Unterrichts in Physik und Astronomie an den höhern Schulen. Vorträge, gehalten bei Gelegenheit des Ferienkurses für Oberlehrer der Mathematik und Physik, Göttingen Ostern 1904, von Behrendsen, Bose, Riecke, Stark, Schwarzschild; gesammelt und herausgegeben von E. Riecke. 190 S. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner 1904.

Den Lesern dieser Zeitschrift sind aus verschiedenen Berichten die Bestrebungen bekannt, welche unter Führung von F. Klein den physikalisch-mathematischen Unterricht unserer Gymnasien zu heben suchen. Ich habe neulich an anderer Stelle auseinandergesetzt, wie nach dem Erinnerungsbilde zu urteilen, welches unsere Lehranstalten im Gedächtnisse des Schülers zurücklassen, die Universitäten zweifellos die idealsten und vollkommensten sind; dann folgt die Volksschule, und in letzter Linie steht das Gymnasium. Auch die Ursache ist klar; sie liegt im Vorwiegen des sprachlichen Unterrichts, der seinem Wesen nach aller Bemühung und aller etwaigen Begabung des Lehrers ungeachtet dem Schüler zur Qual werden muss, weil er dessen Geist einschnürt und verdrückt, statt ihn sich entwickeln und entfalten zu lassen. So ist es eine bitter nötige Sache, aus den wenigen Stunden, welche den Wissenschaften im eigentlichen Sinne auf dem Gymnasium zugebilligt sind, so viel zur Bildung des Schülers zu machen, als irgend ausführbar ist. Den Bestrebungen der Göttinger Gruppe in solcher Richtung muss man daher die allerwärmsten Sympathien entgegenbringen; ein Blick in das vorliegende Bändchen lässt ausserdem erkennen, wieviel man von diesen aufopfernden und für ihre Aufgabe begeisterten Männern lernen kann.

Der Inhalt bringt: Riecke, Grundlagen der Elektrizitätslehre mit Beziehung auf die neueste Entwicklung. Behrendsen, Über einige, den Unterricht in Chemie und Physik an höhern Schulen betreffende Fragen. Stark, Über die Physik an der Schule. Bose, Über Kurse in physikalischer Handfertigkeit. Schwarzschild, Astronomische Beobachtungen mit elementaren Hilfsmitteln.

Besonderes Interesse werden die Leser dieser Zeitschrift dem zweiten Aufsatze entgegenbringen, und der Berichterstatter kann sich nicht versagen, einiges aus ihm anzuführen. Nachdem Seite 122 die Forderung gestellt und begründet worden ist, den Physikunterricht auf energetischer Grundlage aufzubauen, und die Unzulänglichkeit der üblichen Lehrbücher im Gegensatze zu dem kleinen Meisterwerke von Mach betont worden ist, heisst es: „Mancher wird vielleicht diese Forderung einer Begründung des weitern physikalischen Unterrichts auf die vorauszuschickende Mechanik, insbesondere die Energetik für eine Utopie halten und glauben, dass eine solche, der modernen Wissenschaft konforme Behandlung nicht durchführbar sei. Man wird vielleicht einwenden, dass die nutzbringende Wirksamkeit dieser Behandlung nicht erprobt sei. Da kann ich antworten, dass dies seit mehr als zehn Jahren an unserer Anstalt (Gymnasium zu Göttingen) geschehen ist und gute Früchte getragen hat. — Schon vor Jahren habe ich in frühern Ferienkursen über die Einrichtung des physikalischen Unterrichts nach der beregten Richtung hin zu reden die Ehre gehabt, ebenso die Behandlung der Wärme- und Elektrizitätslehre speziell vom energetischen Standpunkt aus zu wiederholten Malen beleuchtet. — Ich muss die Sache als ein abgeschlossenes Experiment mit vollem Erfolge bezeichnen."

Dies Zeugnis eines praktischen Schulmannes ist um so wertvoller, als den gleichlautenden Forderungen und Beispielen des Ref. gerade die praktische Unausführbarkeit von „fachmännischer" Seite wiederholt entgegengehalten worden

ist. Es ist hier wie immer: eine Sache, von deren Misslingen jemand von vornherein überzeugt ist, wird auch sicher in seiner Hand bei der Ausführung nicht geraten. Erst wenn sie beim Versuch durch einen überzeugten Anhänger sich nicht bewährt, darf von einem wirklichen Misslingen die Rede sein. *W. O.*

La statique chimique basée sur les deux principes fondamentaux de la thermodynamique par E. Ariès. 251 S. Paris, A. Hermann 1904. Preis fr. 10.

Es handelt sich hier um ein Werk, welches in einer Sprache, welche sich enger an die durch Clausius und William Thomson geschaffene klassische Form der Thermodynamik anschliesst, die Ergebnisse der grundlegenden Forschungen von Willard Gibbs den französisch lesenden Naturwissenschaftlern zugängig machen soll. Diese Aufgabe kann als sehr gut gelungen bezeichnet werden. Mit der Klarheit und formalen Abrundung, an die man in den guten französischen Büchern gewöhnt ist, weiss der Verf. nicht ohne Eigenart die Grundzüge der chemischen Energetik vorzutragen, so dass auch dem deutschen Leser, insbesondere dem Lehrer, der diese Dinge im Vortrage zu gestalten hat, die Kenntnisnahme des Werkes wohl empfohlen werden kann.

Von den ähnliche Ziele verfolgenden Büchern Duhems unterscheidet sich das vorliegende durch einen mehr physikalischen Zug und namentlich dadurch, dass die Theorie des osmotischen Druckes ihre sachgemässe Stellung im Gesamtvortrage erhält. Dagegen sind die elektrochemischen Erscheinungen unberücksichtigt geblieben. Der Verf. meint zwar, dass sie sich gemäss den für die thermische und Volumenenergie gegebenen Formeln leicht analog behandeln lassen, und dass daher ihre ausdrückliche Entwicklung dem Schüler überlassen werden könne. Doch gilt dies offenbar nur für die allgemeinsten Formeln; im einzelnen ist die elektrische Energie eine Mannigfaltigkeit eigener Art, die in ihrem Zusammenwirken mit der chemischen Mannigfaltigkeit neue Formen bildet, die eine gesonderte Betrachtung erheischen. Hat doch auch Gibbs eine solche als nötig angesehen.

Anstände hat der Berichterstatter nur wenige gefunden. Dass auf den ersten Seiten die Grundgleichungen, als aus der Thermodynamik bekannt, einfach angegeben, statt allgemein begründet und erklärt zu werden, ist zweifellos ein methodischer Fehler. Er bringt den besondern pädagogischen Nachteil mit sich, dass der Schüler sich auf dieser künstlichen Grundlage nicht sicher fühlt, und es daher hernach nicht leicht wagt, von den Formeln einen selbständigen und freien Gebrauch zu machen. Dies aber ist doch der einzige Zweck des Unterrichts.

Ebenso ist methodisch zu beanstanden, dass Seite 33 der Begriff des Molekulargewichts ohne sachgemässe Definition oder Erklärung benutzt wird. Gerade auf dem Gebiete und mit den Mitteln der thermodynamischen Behandlung ergeben sich naturgemäss die einfachsten und reinsten Begriffsbestimmungen für die fundamentalen Grössen und Gesetze der Chemie. *W. O.*

Wie studiert man Chemie? Ein Ratgeber für alle, die sich dieser Wissenschaft widmen, von P. Krische (Violets Studienführer). Stuttgart, W. Violet 1904. Preis M. 2.50.

Zur Lösung seiner schönen und wichtigen Aufgabe bringt der Verf. nichts mit, als eine sozusagen handwerksmässige Kenntnis der äussern Verhältnisse. Um

sich hierüber zu unterrichten, braucht man nur einen Blick auf die Seite 112 u. ff. gegebenen Charakteristiken chemischer und anderer Forscher und ihrer Arbeiten zu werfen. *W. O.*

Traité élémentaire de Physico-chimie ou lois générales des théories nouvelles des actions chimiques par A. E. Pozzi-Escot. 627 S. Paris, Ch. Béranger 1905.

Der Verf. dieses Werkes ist Leiter der wissenschaftlichen Abteilung des wissenschaftlich-industriellen Instituts zu Malzeville-Nancy. Dieses Institut verdankt, wenn der Ref. recht unterrichtet ist, seine Entstehung den Bemühungen des inzwischen nach Paris berufenen frühern Nancyer Chemieprofessors Haller, der den Lesern dieser Zeitschrift u. a. durch seine eindringlichen und sachkundigen Berichte über den Einfluss der reinen Wissenschaft auf die Technik und die entsprechende Notwendigkeit eines jeden Volkes, im Interesse seiner wirtschaftlichen Existenz die reine Wissenschaft zu pflegen, wohlbekannt ist. So war es denn auch ganz natürlich, dass patriotische Beklemmungen bei der auffälligen geographischen Beschränkung der neuern Fortschritte der Chemie entstanden; war schon der Löwenanteil der organischen Chemie auf Deutschland gefallen, so musste der Umstand um so mehr Bedenken erregen, dass auch die von jener ganz unabhängige letzte Entwicklungsphase der chemischen Wissenschaft alsbald ihren Schwerpunkt in Deutschland fand, obwohl fast alle Forscher, die das jüngste Kind aus der Taufe gehoben hatten, von Geburt Nichtdeutsche waren. So wurde es eine dringende Notwendigkeit, den französischen Chemikern, und den in der Technik beschäftigten in erster Linie, die neuen Errungenschaften zugänglich zu machen, und die Notwendigkeit dieser Dinge für die Technik ist denn auch das Leitmotiv, welches sowohl die Vorrede des Prof. Jaquemin, wie die des Verf. durchzieht.

Was das Buch selbst anlangt, so wird man es als für seinen Zweck sehr gut geeignet bezeichnen können. Der Verf. hat offenbar selbst sich aus dem ganz andern Bildungskreise seines frühern Chemiestudiums im Schweisse seines Angesichts zu den neuen Gedanken den Weg bahnen müssen; er weiss daher ganz genau, wo diese sich am besten an das Vorhandene bei seinen Zeit- und Studiengenossen anknüpfen lassen, und er ist seinem Denken und seinen wissenschaftlichen Arbeiten nach Chemiker im ältern Sinne, so dass er seinen Fachgenossen den Stoff in vertrauterer Sprache zuzuführen weiss, als dies bei einem vorwiegend auf physikalisch-mathematischer Grundlage stehenden Forscher möglich ist. So darf die angestrebte Wirkung dem Buche mit ziemlich grosser Sicherheit als erreichbar vorausgesagt werden.

Anstände von Belang sind dem Berichterstatter nicht aufgefallen. Seite 479 steht einmal versehentlich bisulfate statt persulfate de potasse. *W. O.*

Prozenttabellen für die Elementaranalyse von L. F. Guttmann. 43 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1904. Preis M. 2.40.

Die beiden Eingänge der Tabellen enthalten die eingewogene Stoffmenge und die gefundene Menge Kohlendioxyd, bzw. Wasser; in der Tabelle findet man die dazugehörigen Prozentgehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff ausgerechnet. Zur genauen Berechnung von vier Stellen ist, da der eine Eingang nur zweistellig ist,

eine zweifache Interpolation erforderlich. Somit ist der Nutzen der Tabelle in der Tat nicht recht ersichtlich, da man mit vierstelligen Logarithmen schneller zum Zwecke kommt und dabei keiner besondern Tabelle, sondern nur zweier konstanter Logarithmen neben den experimentellen Zahlen bedarf. Sollte wirklich die Anzahl der Chemiker, welche einen Logarithmus nicht aufzuschlagen verstehen, noch so gross sein, dass ein buchhändlerischer Erfolg bei dem auf diesen Kreis beschränkten Absatz des Buches noch möglich erscheint? *W. O.*

Blondlots N-Strahlen, nach dem gegenwärtigen Stande der Forschung bearbeitet und im Zusammenhange dargestellt von H. Mayer. 37 S. Mähr. Ostrau, R. Papauschek 1904. Preis M. 1.50.

Wenn man ein Bedürfnis weiterer Kreise nach Belehrung über die wissenschaftlich noch allseitig der Klärung bedürftige Angelegenheit anerkennt (was der Berichterstatter nicht tut), so wird man der vorliegenden Darstellung das Lob nicht versagen können, dass sie von den sonst bei populären Schriften üblichen Fehlern und Missverständnissen frei ist und eine gute Orientierung des Verf. über den behandelten Gegenstand erkennen lässt. *W. O.*

Die Radioaktivität in elementarer Weise vom Standpunkt der Desaggregationstheorie aus dargestellt von F. Soddy. Unter Mitwirkung von L. F. Guttmann übersetzt von G. Siebert. 216 S. Leipzig, J. A. Barth 1904. Preis M. 5.—.

Diese Darstellung eines der interessantesten und wichtigsten Gebiete unserer Wissenschaft durch einen der erfolgreichsten Entdecker und energischsten Denker darin wird sicher auch in der vorliegenden deutschen Ausgabe auf reges Interesse stossen. So kann sich der Berichterstatter mit der Anzeige begnügen, dass die deutsche Übersetzung in sprachlicher Beziehung sachgemäss ist und zu Beanstandungen keine Ursache gibt. *W. O.*

J. C. Poggendorffs Biographisch-literarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exakten Wissenschaften, enthaltend Nachweise über Lebensverhältnisse und Leistungen von Mathematikern, Astronomen, Physikern, Chemikern, Mineralogen, Geologen, Geographen usw. aller Völker und Zeiten. Vierter Band: die Jahre 1883 bis zur Gegenwart umfassend, herausgegeben von A. J. von Oettingen. Lieferung 20 bis 24 (Schluss). Leipzig, J. A. Barth 1904. Preis der Lieferung M. 3.—.

Dem Berichterstatter ist es eine ganz besondere Freude, die glückliche Vollendung eines grundlegenden Werkes anzeigen zu können, dessen Wiederaufnahme nach langem Schlafe er seinerzeit auf das wärmste begrüsst, und dessen regelmässigen Fortschritt er mit reger Teilnahme begleitet hat. Waren ihm doch jederzeit die vorhandenen Stücke eine unersetzliche Hilfe bei Arbeiten aller Art gewesen, so dass er es besonders schmerzlich zu empfinden hatte, wenn einmal ein Datum, dessen er bedurfte, in einer noch zu erwartenden Lieferung zu suchen war. So wird der Hinweis darauf, dass nunmehr derartiges nicht eintreten kann, für alle, die dieses Werk noch nicht besitzen, vor allen Dingen aber für die Verwalter von mehr oder weniger öffentlichen Bibliotheken in Instituten, Laboratorien

und dergl. eine Erinnerung daran sein, es sich jetzt anzuschaffen. Auch in den Bibliotheken unserer grossen chemischen Fabriken sollte es seinen Platz finden und wird dort bald in regelmässiger Benutzung stehen, da auch die organische Chemie berücksichtigt ist, und man einen Nachweis, falls der Name des Autors bekannt ist, nirgend so schnell finden kann, wie im Handwörterbuch.

Schliesslich sei noch auf die ungemein interessanten und lesenswerten Bemerkungen hingewiesen, die der Herausgeber der letzten Lieferung beigelegt hat. Diesem aber sei für die Treue und Sorgfalt, mit der er alle Angehörigen der exakten Wissenschaften einen unschätzbaren Dienst erwiesen hat, der wärmste Dank ausgesprochen. *W. O.*

Vorlesungen über die Prinzipe der Mechanik von L. Boltzmann. II. Teil: enthaltend die Wirkungsprinzipe, die Lagrangeschen Gleichungen und deren Anwendungen. 335 S. Leipzig, J. A. Barth 1904. Preis M. 9.—.

Über den Charakter dieses zweiten Bandes des bedeutsamen und originalen Werkes lässt sich der Verf. in der Vorrede folgendermassen vernehmen. „Im vorliegenden II. Teile ... habe ich mir die Behandlung des Prinzips der kleinsten Wirkung, des Hamiltonschen Prinzips, sowie der damit zusammenhängenden Arbeiten von Helmholtz, Hölder, Voss u. a. zur Aufgabe gemacht. Doch habe ich das Hauptgewicht immer auf den physikalischen Sinn und den Zusammenhang mit den Sätzen der theoretischen Physik, nicht auf die rein mathematische Deduktion gelegt ... Mir war immer die physikalische Anschaulichkeit die Hauptsache ... Gerade die Hamiltonschen Prinzipe der stationären und variierenden Wirkung setzen keine andere Kenntnis voraus, als die der Gesamtenergie als Funktion aller Variabeln, von denen sie abhängt. Sie gestatten, wenn die Gesamtenergie in dieser Weise gegeben ist, die Ableitung der Gleichungen für alle in Frage kommenden Veränderungen. Dieselben stellen daher die einzige, einwurfsfrei begründete, in allen Fällen ohne weitere Kommentare unzweideutig anwendbare Energetik dar .... Ich spreche noch den Wunsch aus, dass der starke physikalische Einschlag nicht den Mathematiker, und die etwas umfangreichen Formeln nicht den Physiker von der Lektüre des Buches abschrecken mögen!"

Der Berichterstatter hat nur den Wunsch hinzuzufügen, dass ausserdem der als Motto der Vorrede vorgesetzte Klapphornvers nicht abschreckend wirken möge. *W. O.*

Über die Verwendung zusammengesetzter Arzneien von J. R. Carracido, deutsch von W. Mecklenburg. 26 S. Leipzig, J. A. Barth 1904. Preis M. —.80.

Der Verf. tritt für die Anwendung zusammengesetzter Arzneimittel nach Art der alten Mixturen ein, indem er darauf hinweist, dass auch in manchen Fällen der chemischen Analyse an Stelle der einfachen Reagenzien zusammengesetzte, z. B. die Fehlingsche Lösung verwendet werden. Die Darlegung, dass man einem so verwickelten Dinge, wie der Organismus ist, nur mit verwickelten Mitteln beikommen könne, wirkt nicht sehr überzeugend, und einige weitere Analogiegründe streifen an das Phantastische. *W. O.*

Physikalisch-chemische Studien am sogenannten explosiven Antimon.

Von

Ernst Cohen und **Th. Strengers.**

Dritte Mitteilung.

(Mit 5 Figuren im Text).

53. Nachdem wir in unserer ersten Abhandlung[1]) die ältern Versuche über die Bildung dieses Körpers kontrolliert, resp. erweitert und in einer zweiten[2]) nachgewiesen haben, dass zwischen den beim Entstehen des explosiven Antimons eintretenden Abweichungen vom Faradayschen Gesetz und dieser Bildung ein direkter Zusammenhang nicht existiert, haben wir uns schliesslich der Hauptfrage, der Erschliessung der Natur dieses merkwürdigen Körpers, zugewandt. Die nachfolgende Mitteilung enthält unsere darauf hinzielenden Untersuchungen, welche, wie wir glauben, diese Frage lösen.

Kalorimetrische Untersuchungen.

A. Geschichtliches.

54. Da es besonders die auffallenden thermischen Eigenschaften des explosiven Antimons sind, welche Gores Aufmerksamkeit auf dasselbe lenkten, so liegt es auf der Hand, dass derselbe sich bereits kurz nach der Entdeckung dieses Körpers die Wärmemenge zu bestimmen bemühte, welche bei der Explosion von einem Gramm der Substanz entwickelt wird.

Seine sehr einfache Versuchsanordnung[3]) ergibt sich aus folgenden Worten: „In each instance the metal was contained in a fine brass gauze basket with a lid, placed in a glass tube immersed in the water of a small calorimeter, and its heat was discharged by contact of a small heated wire momentarily introduced through a hole in the cork of the tube and in the lid. The water was constantly stirred and it occupied about nine minutes in attaining its maximum temperature. The calculations include the heat absorbed by the basket, the immersed portions

[1]) Diese Zeitschr. **47**, 1 (1904). [2]) Diese Zeitschr. **50**, 291 (1904).
[3]) Transactions of the Royal Soc. **148**, 301. 803. 804 (1858).



of the tube and thermometer, the water and the metallic mass; reckoning the perchloride of antimony and actual metal together, i. e. as one mass, possessing a mean specific heat of 0·06312"[1]).

Wir entnehmen der erwähnten Mitteilung folgende (auf Gramme und Grade Celsius umgerechnete) Daten:

Temperatur 18·6°.

Gewicht des explosiven Antimons	23·1247 g[2])
Wasserwert desselben	1·46 g
Wasserwert des Messings	0·33 g
Wasserwert des Glasrohrs	1·86 g
Wasserwert des Quecksilbers im Thermometer	0·44 g
Wasser	50·26 g
Gesamtwasserwert	54·35 g

Temperatursteigung: 7·5°.

Hieraus berechnet sich für die Explosionswärme (auf 1 g des explosiven Antimons als Ganzes berechnet): $\frac{7·5 \times 54·35}{23·1247} = 17·6$ cal.

Ein zweiter Versuch ergab	18·0 cal.
Ein dritter Versuch[3]) ergab	16·8 cal.

Nicht nur lassen sich diese Versuche nicht ferner verwerten, da die Zusammensetzung der explodierten Körper nicht angegeben wird, sondern auch wegen des grossen Wasserwertes der Apparate (verglichen beim Gesamtwasserwert) ist auf diese Zahlen kein grosser Wert zu legen.

55. Weitere Messungen der Explosionswärme liegen unsers Wissens nicht vor, doch wollen wir es nicht unterlassen, auf folgenden Passus in der Arbeit von Jahn[4]): „Über die Gültigkeit des Jouleschen Gesetzes für Elektrolyte", hinzuweisen: „Da nun nach den Beobachtungen von Prof. von Pebal der Übergang des explosiven Antimons in das gewöhnliche von einem Energieverlust begleitet ist, der beiläufig 21 Kalorien für 1 g Antimon entspricht . . . ." Und ferner (in einer Note): „Es war mein lebhafter Wunsch, die Abhandlung meines auf so tragische Weise seinen Forschungen entrissenen Freundes aus den in dem Nachlass gefundenen Notizen zu rekonstruieren und zur Veröffentlichung zu bringen. Bei der Unvollständigkeit dieser Notizen, in denen namentlich Angaben über die benutzte Methode fehlen, erwies sich dieser Wunsch leider als unerfüllbar"[5]).

---

[1]) Nach Gores eigenen Versuchen, loc. cit. § 66.

[2]) Die Zusammensetzung wird nicht angegeben.

[3]) Bei höherer Temperatur.

[4]) Wied. Ann. **31**, 925 (1887).

[5]) Vergl. auch § 7 unserer ersten Mitteilung: Diese Zeitschr. **47**, 1 (1904).

B. Theoretisches.

56. Nach unsern frühern Mitteilungen können sich bei der Elektrolyse der Antimonhalogenverbindungen, welche in den wässerigen, resp. methylalkoholischen Lösungen der betreffenden Halogenwasserstoffsäuren gelöst sind, ganz verschiedene Körper bilden. Diejenigen, welche vor Anfang unserer Studien bereits bekannt waren, wurden bis dahin unter dem Namen „explosives Antimon“ zusammengefasst.

Da nun eine scharfe Unterscheidung derselben im Zusammenhang mit unsern fernern Darlegungen nötig erscheint, so geben wir in der nachstehenden Tabelle 1 eine kurze Übersicht der Verhältnisse.

Tabelle 1.

Name	Bildung bei der Elektrolyse von Lösungen von:	Konzentrationsintervall der elektrolysierten Lösung.	Aus dem gebildeten Körper lässt sich beim Erhitzen austreiben in Gew.-%	Bemerkungen
1. Reines Antimon	SbF_3 in HF-Lösung	Beliebig	SbF_3 0·0	Vergl. §§ 50—53
2. Nicht explosives Antimon	a. $SbCl_3$ in wässeriger HCl-Lösung	0 [1])—9	$SbCl_3$ 1·7	Vergl. § 26
	b. $SbCl_3$ in methylalkoholischer HCl-Lösung	0—44	$SbCl_3$ 1·8	Vergl. § 42
3. Explosives Antimon	a. $SbCl_3$ in wässeriger HCl-Lösung	10—86	$SbCl_3$ 4·5—10·5	Vergl. § 26
	b. $SbCl_3$ in methylalkoholischer HCl-Lösung	48—86	$SbCl_3$ 3·8—10·2	Vergl. §§ 42—43
4. Explosives Antimon	$SbBr_3$ in wässeriger HBr-Lösung	4—68	$SbBr_3$ 11—14	Vergl. §§ 44—48
5. Explosives Antimon	SbJ_3 in wässeriger HJ-Lösung	5—50	SbJ_3 18—19	Vergl. § 49
6. Explodiertes Antimon	Entsteht durch Explosion von Nr. 3			
7. Explodiertes Antimon	Entsteht durch Explosion von Nr. 4			
8. Explodiertes Antimon	Entsteht durch Explosion von Nr. 5.			

Wir werden uns fernerhin der in der ersten Kolumne benutzten Namen bedienen.

[1]) Dieses ist natürlich so zu verstehen, dass eine Lösung, welche sehr verdünnt ist in bezug auf $SbCl_3$, das nichtexplosive Antimon liefert.



57. Wir haben früher (vergl. § 18) gesehen, dass die Wärmeentbindung und die Austreibung von $SbCl_3$ ganz gesonderte Erscheinungen sind. Es zeigte sich nämlich, dass beim Kratzen der explosiven Stäbe unter Äther eine starke Wärmeentwicklung eintritt (welche sich am Sieden des Äthers zu erkennen gibt), ohne dass $SbCl_3$ ausgeschieden wird, ja, es lässt sich selbst in dem nach der Wärmeentbindung gepulverten Material durch Ausschütteln mit Äther kein $SbCl_3$ nachweisen.

Da nun auch aus dem nichtexplosiven Antimon nach dem Pulvern $SbCl_3$ nicht ausgezogen werden kann, liegt die Annahme auf der Hand, dass es sich hier, wie beim explosiven Antimon, nach der Explosion um eine feste Lösung von $SbCl_3$ in metallischem Antimon handelt.

Beim Phosphor treten auch nach Schenks Untersuchungen[1]) derartige feste Lösungen auf. Der rote Phosphor, welcher durch Kochen einer Lösung von weissem Phosphor in PBr_3 entsteht, enthält bis 10 % PBr_3, welches sich durch Auskochen mit indifferenten Lösungsmitteln wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff nicht entfernen lässt. Auch rauchen die Präparate trotz ihres hohen Gehalts an PBr_3 nicht, wenn sie der feuchten Luft ausgesetzt sind[2]).

Man könnte dann den ganzen Vorgang der Explosion des explosiven Körpers in der Luft, welche vom Austreiben von $SbCl_3$-Dämpfen begleitet ist, in der Weise deuten, dass durch mechanische Einflüsse (Kratzen, Stoss usw.), resp. durch Erwärmen, eine Umwandlung einer metastabilen Antimonmodifikation in die stabile einträte, und dass die hierbei erzeugte Wärme die feste Lösung des $SbCl_3$ in Antimon teilweise zerstöre, indem sie das $SbCl_3$ oberhalb seines Siedepunkts erhitzt und in dieser Weise dampfförmig austreibe.

Wird die Wärmeentwicklung (unter Äther z. B.) so geleitet, dass die Wärme fortgeleitet wird, so wäre dieselbe nicht mehr imstande, die feste Lösung zu zerstören, und letztere müsste auch nach der Explosion unverändert vorhanden sein.

Ganz die nämliche Reihe von Erscheinungen wäre dann beim explosiven Antimon, aus $SbBr_3$-, resp. SbJ_3-Lösungen hergestellt, zu erwarten. Wir werden nun im folgenden nachweisen, dass diese Deutung des Vorgangs sich tatsächlich mit den Versuchen in Übereinstimmung befindet.

Am einfachsten ist es dann, vorauszusetzen, dass das Antimon im

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 979 (1903).

[2]) Im Zusammenhang mit dem Nachstehenden ist es jedenfalls bemerkenswert, dass das Auftreten von Allotropie und Bildung von einer festen Lösung in beiden Fällen beim Antimon und Phosphor zusammengeht.



explosiven Antimon (sei es aus $SbCl_3$-, $SbBr_3$- oder SbJ_3-Lösung dargestellt) sich in einer (metastabilen) α-Form befindet, welche bei der Explosion in die stabile β-Form übergeht.

Das oben Gesagte lässt sich nun im folgenden, später zu vereinfachenden Schema zusammenfassen:

Vor der Explosion:
Explosives Antimon = Feste Lösung von $\left.\begin{matrix} SbCl_3 \\ SbBr_3 \\ SbJ_3 \end{matrix}\right\}$ in α-Antimon

Nach der Explosion:
Explodiertes Antimon = Feste Lösung von $\left.\begin{matrix} SbCl_3 \\ SbBr_3 \\ SbJ_3 \end{matrix}\right\}$ in β-Antimon

Und ferner:
Nicht explosives Antimon = Feste Lösung von $\left.\begin{matrix} SbCl_3 \\ SbBr_3 \\ SbJ_3 \end{matrix}\right\}$ in β-Antimon.

Wir werden nun in erster Linie nachweisen, dass das β-Antimon identisch ist mit dem allbekannten Antimon, wie es sich z. B. durch Reduktion von Sb_2O_3 herstellen lässt.

Dazu ist es nur nötig, das nichtexplosive, resp. explodierte Antimon von bekannter Zusammensetzung auf irgend einem Wege in einen scharf definierten Endzustand überzuführen und die bei dieser Umsetzung auftretende Wärmetönung zu vergleichen mit derjenigen, welche eintritt, wenn ein direkt hergestelltes Gemisch aus gewöhnlichem Antimon und dem betreffenden Antimonhalogensalz von derselben Zusammensetzung in denselben Endzustand übergeführt wird.

C. Experimentelles.

1. Die Versuchsmethode.

58. Es galt nun in erster Linie, ein bequemes und doch genaues Verfahren ausfindig zu machen, um den Unterschied der Wärmetönung, welche auftritt, wenn

x Proz. gewöhnliches Antimon + y Proz. $SbCl_3$ ($SbBr_3$, SbJ_3),
resp. x Proz. β-Antimon + y Proz. $SbCl_3$ ($SbBr_3$, SbJ_3)

als explodiertes Antimon in denselben Endzustand übergeführt werden, zu bestimmen.

Nach langem, vergeblichem Suchen blieben wir endlich bei einer Methode stehen, welche uns nicht allein in unserm Falle vortreffliche Dienste geleistet hat, sondern welche vielleicht in vielen andern Fällen Anwendung finden könnte.

Lässt man Brom ohne weiteres auf Antimon einwirken, so wird das Metall, auch wenn es sich in Pulverform befindet, bald von einer Schicht $SbBr_3$ verhüllt, welche weitere Einwirkung des Halogens un-

möglich macht. Ausserdem aber ist die Einwirkung im Anfang so heftig, dass Glasgefässe nicht benutzt werden können. Auch das Unterlegen eines kleinen Asbestkissens unter das Metall führte nicht zum Ziel, wohl aber der Zusatz eines Lösungsmittels für das gebildete Antimonhalogensalz. Wir wählten Schwefelkohlenstoff, welcher $SbBr_3$ und $SbCl_3$ in den für uns wichtigen Konzentrationsintervallen gut löst. Durch diesen Zusatz zum Brom hat man es in der Hand, die Reaktion ruhiger verlaufen zu lassen, ferner aber reagiert Brom nicht mit Schwefel-

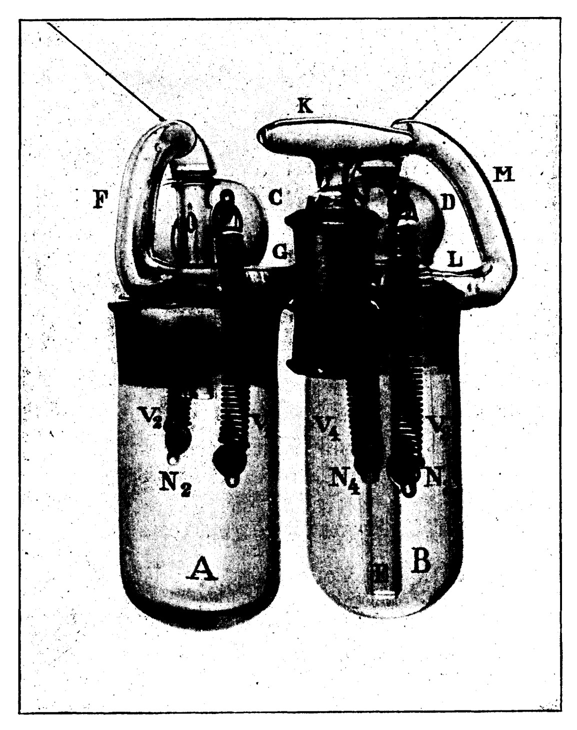


Fig. 1.

kohlenstoff, so dass man die betreffenden Mischungen vor den Versuchen herstellen konnte.

Es galt nun, abgewogene Mengen von Gemischen von Antimon und $SbCl_3$ ($SbBr_3$, SbJ_3), resp. des explodierten Antimons mit dem Bromschwefelkohlenstoffgemenge im Kalorimeter miteinander in Berührung zu bringen, nachdem der Gang des Thermometers studiert worden war. Wir konstruierten zu diesem Zweck den obenstehend abgebildeten Apparat (Fig. 1), welcher in seiner wahren Grösse gezeichnet ist.

A und B sind zwei Glaszylinder (3 cm Durchmesser, $6^1/_2$ cm Höhe), welche mittels der eingeschliffenen Kappen C und D verschlossen werden können. Die Spiralfedern $V_1 V_2$ und $V_3 V_4$, welche in kleine angeschmolzene Glashaken eingehängt werden, sichern einen festen Verschluss. Die Kappen C und D werden von dem Glasrohr $FLME$ durchsetzt,

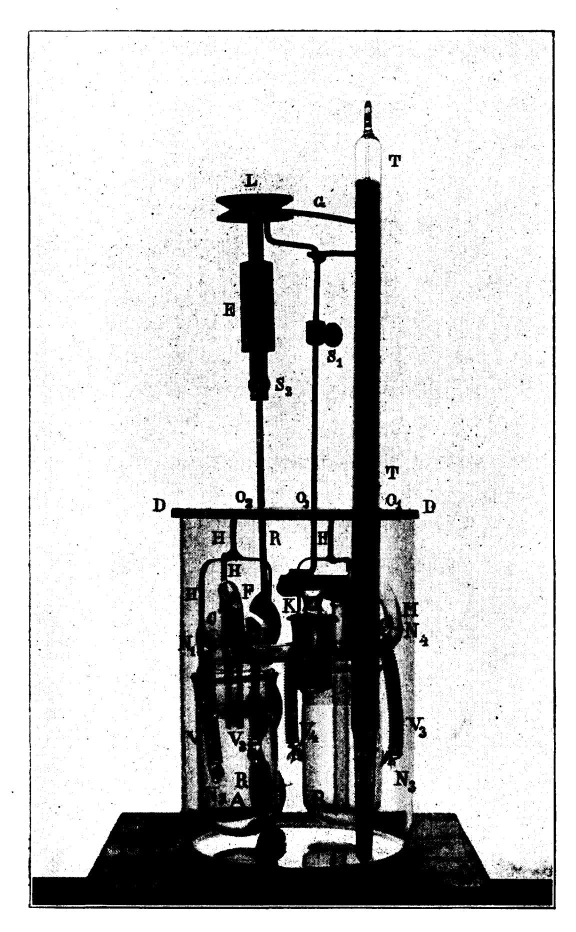


Fig. 2.

in welchem sich bei G ein Glashahn K (3 mm Bohrung) befindet. Das Glasrohr geht in B bis tief an den Boden des Gefässes, während diese Röhre in A kurz unterhalb des Schliffes des Deckels endet. Der ganze Apparat lässt sich in einem federnden Gestell, welches an den kupfernen Deckel des Platinkalorimeters angelötet ist, aufhängen und in der Kalorimeterflüssigkeit untertauchen (siehe Fig. 2).

In diesen Kalorimeterdeckel sind drei Löcher eingebohrt: das erste,

O_1, ist für das Thermometer bestimmt, das zweite, O_2, für den Rührer (aus Kupfer), das dritte, O_3, endlich für eine dünne Messingstange mit Griff G, mittels welcher sich der Hahn K im geeigneten Moment öffnen lässt. Die Achse des Rührers trägt am obern Teil einen Hartgummizylinder E, welcher mittels einer Schraubvorrichtung S_2 aufgesetzt werden kann. Dieser Zylinder durchsetzt einen durch eine Klammer festgehaltenen Hartgummiblock, welcher als Lager diente. Eine Schnurscheibe L, welche durch einen kleinen Elektromotor angetrieben wird, überträgt diese Bewegung auf den Rührer.

Das ganze Kalorimeter wurde in einen doppelwandigen (zwischen den Wänden mit Wasser gefüllten) Zylinder eingesetzt und mit einer Metallplatte, welche an den entsprechenden Stellen Löcher für den Rührer R, den Hahnschliesser und das Thermometer besitzt, abgedeckt, so dass es von allen Seiten durch Luft umgeben war. Es stand in dem isolierenden Mantel auf Korkscheibchen, welche untereinander mit Glasstangen verbunden waren.

Das benutzte (kontrollierte) Thermometer (in $^1/_{50}$-Grade geteilt) gestattete, mittels Fernrohrablesung $^1/_{1000}{}^0$ zu schätzen. Mittels eines elektrisch angetriebenen Korkhammers wurde der tote Gang des Thermometers unschädlich gemacht. Die Beobachtungen, welche stets von uns beiden gemacht wurden, differierten niemals mehr als $^2/_{1000}{}^0$.

Soll nun mit der beschriebenen Vorrichtung die Wärmetönung bei der Einwirkung von Brom (in CS_2 gelöst) auf einen der von uns untersuchten Körper (reines Antimon, explodiertes Antimon, explosives Antimon, Gemische von reinem Antimon mit $SbCl_3$, resp. mit $SbBr_3$) bestimmt werden, so führt folgender Weg zum Ziel:

In das Gefäss A wird eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanz gegeben. Der Deckel C wird schwach eingefettet, die Federn $V_1 V_2$ an ihren Platz gebracht und sodann das Gefäss A mittels der Geryckschen Ölpumpe evakuiert. Nun schliesst man den Hahn K und füllt das Gefäss B mit gewogenen Mengen von Brom und Schwefelkohlenstoff. Nach vielen Vorversuchen fanden wir eine Mischung von etwa 21 g Br_2 und 15 g CS_2 am besten unsern Zwecken entsprechend.

Man setzt nun die Glaskappe D auf, bringt die Federn $V_3 V_4$ an ihren Platz und hängt den ganzen Apparat an dem Deckel des Kalorimeters auf. Sodann wird der Rührer und die kleine Messingstange durch die entsprechenden Löcher in dem Deckel gesteckt, worauf man das Ganze in das (vorher gewogene) Wasser des Kalorimeters versenkt. Man setzt denselben in den Luftmantel ein, bedeckt denselben mit der durchbohrten Kupferplatte und bringt nun durch die entsprechenden Öffnungen das Thermometer an seinen Platz.

Sodann wird auf die Achse des Rührers der Hartgummiteil *E* aufgeschraubt und ebenfalls auf die Messingstange der Griff *G*.

Nachdem der Rührer in Bewegung gesetzt ist, fangen die Ablesungen des Thermometers (mittels eines Fernrohrs) an. Ist der Gang desselben regelmässig geworden, so öffnet man durch Umdrehen des Griffs *G* den Hahn *K*; der Bromschwefelkohlenstoff stürzt sich in das Vakuum in *A*, und die Reaktion findet statt. Nach einigen Minuten ist die Reaktion beendet; die Beobachtungen des Thermometers werden auch nach Ablauf derselben fortgesetzt zur Bestimmung der Nachkorrektur. Weitere Einzelheiten werden bei den betreffenden Versuchen näher erörtert werden.

2. Die benutzten Materialien.

59. Wir haben auf die Reindarstellung der Materialien grossen Wert gelegt. Das explosive, resp. nichtexplosive Antimon wurde in der früher beschriebenen Weise hergestellt. Dort wurde ausführlich berichtet über die dazu benutzten Präparate (§ 9—10).

Bei den kalorischen Versuchen kamen zur Verwendung:

1. Reines Antimon. Dasselbe war von Kahlbaum bezogen als Antimon „Kahlbaum“ und enthielt nur 0·02 % Verunreinigung.

2. Antimontrichlorid. Auch dieses stammte von Kahlbaum und wurde vor dem Gebrauch fraktioniert und im verschlossenen Gefäss im Exsikkator aufbewahrt.

3. Antimontribromid. Dasselbe stellten wir uns dar aus dem unter 1 genannten reinen Antimon mit Hilfe von reinstem Brom (siehe unter 4).

4. Brom. Die Reinigung dieses Präparats (Ausschluss von Chlor und Jod) war besonders von Interesse, weil die Wärmetönungen bei der Reaktion zwischen Antimon und den verschiedenen Halogenen eine sehr verschiedene ist.

Fussend auf der falschen Mitteilung, welche sich in der Literatur vorfindet[1]), dass Baryumbromid im Gegensatz zu Baryumchlorid in abso-

---

[1]) Vgl. z. B. Ladenburgs Handwörterbuch der Chemie **2,** 142 und 358 (1884), wo eine Abhandlung von Stas zitiert wird (Lieb. Ann. Suppl. **4,** 197 (1865 und 1866), in welcher wir indes das betreffende Zitat nicht fanden. Comey, Dictionary of chemical Solubilities, London 1896, p. 44, zitiert eine Angabe von Hünefeld: „very soluble in absolute alkohol“. Lobry de Bruyn fand aber, wie wir später sahen, dass bei 22° nur etwa 2·8 Teile $BaBr_2$ von 100 Teilen absolutem Äthylalkohol gelöst werden (diese Zeitschr. **10,** 783. 1892). Siehe über die Löslichkeit des $BaCl_2$ in absolutem Alkohol: Fresenius, Lieb. Ann. **59,** 127 (1846).

lutem Äthylalkohol leicht löslich ist, brachten wir reinstes Brombaryum (von Kahlbaum bezogen) in absoluten Alkohol, um es in dieser Weise von etwa vorhandenen Spuren $BaCl_2$ zu trennen. Es stellte sich indes heraus, dass das $BaBr_2$ sich unter diesen Verhältnissen (selbst in der Wärme) kaum löst, so dass wir von einer Reinigung von mehrern Kilos des Salzes nach diesem Verfahren absehen mussten. Da sich nun auf qualitativem Wege Chlor nicht nachweisen liess[1]), so haben wir das Brombaryum sofort mit chlorfreiem Braunstein und reinster Schwefelsäure destilliert.

Das in einem 1 Liter fassenden Fraktionierkolben entwickelte Brom wurde zur Verhinderung der Entwicklung belästigender Dämpfe in einem hohen Glaszylinder gesammelt. Dieser stand in einem Weinholdschen Gefäss in einer Kältemischung von Alkohol und fester Kohlensäure. Wählt man den Hals des Fraktionierkolbens sehr lang, so ist ein Verschluss mittels Kautschukpfropfen nicht nötig, und es lässt sich in dieser Weise eine Verunreinigung des Broms umgehen. Nachdem nun das Brom mittels eines Scheidetrichters von der grössten Menge des mit überdestillierten Wassers getrennt worden war, wurde es längere Zeit mit Phosphorpentoxyd und reinstem KBr geschüttelt und sodann von demselben abdestilliert und in kleinen Flaschen mit Glasstopfen aufbewahrt.

5. Schwefelkohlenstoff. Zur Darstellung von reinem Schwefelkohlenstoff benutzten wir die etwas umständliche, aber sichere Methode von Obach[2]) und bereiteten nach diesem Verfahren mehrere Kilo des Präparats; es wurde stets in kleinen Flaschen im Dunkeln aufbewahrt und besass einen nicht unangenehmen ätherischen Geruch.

3. Die Versuche.

a. Wärmetönung bei der Reaktion zwischen Brom (in Schwefelkohlenstofflösung), und reinem Antimon.

60. Wird reines Antimon mit überschüssigem Brom, in Schwefelkohlenstoff gelöst, zusammengebracht, so spielen dabei folgende Vorgänge eine Rolle:

1. $Sb + Br_3 = SbBr_3$. Wärmetönung W_1.

2. Das gebildete $SbBr_3$ löst sich in der Brom-CS_2-Lösung. Wärmetönung W_2.

[1]) Nach der von Krauch: Die Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 3. Aufl., S. 67, Berlin 1896, angegebenen Methode.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie N. F. **26**, 281 (1882).



Die kalorimetrisch gemessene Wärmetönung ist demnach $W_1 + W_2$.

Zu den betreffenden Versuchen, welche im nachstehenden zusammengefasst sind, ist nur noch zu bemerken, dass wir uns nach jedem Versuch davon überzeugten, dass das gebildete $SbBr_3$ in Lösung gegangen war.

Sämtliche Versuche sind bei etwa 15° ausgeführt worden.

Wir führen hier beispielsweise die vollständige Berechnung eines Versuches an und verweisen ferner auf die Tabelle 2.

Die spezifischen Wärmen, mit welchen gerechnet wurde, waren[1]):

Cu = 0·094; Pt = 0·032; Glas = 0·19; Hg (des Thermometers) = 0·033; Sb = 0·055; CS_2 = 0·235; Br_2 = 0·107.

Wasserwert	15·68 g CS_2	= 3·64
„	21·06 g Br_2	= 2·16
„	2·11 g Sb	= 0·12
„	517·19 g H_2O	= 517·19
„	Kalorimeter, Vakuumapparat, Rührer, Thermometer	23·45
	Gesamtwasserwert	546·56

$$t_2 = 16{\cdot}000 + 3^1/_2 \frac{0+4}{2{\cdot}1000} = 16{\cdot}007$$

$$t_1 = \quad 14{\cdot}161$$

$$\Delta t \quad 1{\cdot}846$$

$$\Delta Q = 1{\cdot}846 \times 546{\cdot}56 = 1008{\cdot}95$$

$$\text{Wärmetönung pro 1 g Antimon } \frac{1008{\cdot}95}{2{\cdot}1100} = 478{\cdot}1 \text{ cal.}$$

Gang des Thermometers.

Zeit in Min. / Sek.	Temperatur	Zeit in Min. / Sek.	Temperatur
0	14·160	9 30	16·000
1	160	10	000
2	160	10 30	000
3	160	11	000
4	160	12	15·992
5	161	13	988
Der Hahn wird geöffnet.		14	984
6	15·900	15	980
7 30	950	16	975
8 30	16·000		

[1]) Für das explosive Antimon rechneten wir in den betreffenden Versuchen (siehe später) stets 0·055 als spezifische Wärme. Da diese Zahl nur einen sehr geringen Einfluss auf den Gesamtwasserwert hat, schien es uns nicht nötig, für jede Art des explosiven Körpers eine besondere Zahl zu benutzen. Vgl. Pebal und Jahn, Wied. Ann. **27**, 602 (1886).

Tabelle 2.

Reaktion: Reines Antimon + Brom, in Schwefelkohlenstoff gelöst. Temp. 15°.

Gewicht des Antimons in g	Gewicht des Broms in g	Gewicht des CS_2 in g	Gesamtwasserwert des Kalorimeters nebst Inhalt	Anfangstemperatur	Endtemperatur	Δt	Wärmetönung pro 1 g Antimon g-Kalorien
2·0051	27·31	15·51	524·40	8·961	10·813	1·852	484·3
2·0062	21·38	15·73	549·85	12·980	14·722	1·742	477·4
2·0328	21·01	15·33	548·34	13·303	15·073	1·770	477·4
2·0680	27·25	12·87	549·32	12·340	14·153	1·813	481·6
2·1100	21·06	15·68	546·56	14·161	16·007	1·846	478·1
							Mittel **479·8**

Es ist somit $W_1 + W_2 = 479{\cdot}8$ cal. Die bei unsern Versuchen absichtlich benutzte schwankende Konzentration des Broms beeinflussen die Zahl nicht merklich.

61. Da wir den Wert von W_2, der Lösungswärme des gebildeten $SbBr_3$ in Bromschwefelkohlenstoff, auch für unsere fernern Versuche kennen mussten, haben wir denselben direkt bestimmt. Dazu wurden das reine Salz in das Gefäss A unseres Vakuumapparats gegeben und in ganz derselben Weise, wie früher das Antimon, mit dem Bromschwefelkohlenstoffgemisch behandelt. Nachstehende Tabelle enthält die zugehörigen Daten.

Tabelle 3.

Gewicht des $SbBr_3$ in g	Gewicht des Broms in g	Gewicht des CS_2 in g	Gesamtwasserwert des Kalorimeters nebst Inhalt	Anfangstemperatur	Endtemperatur	Δt	Wärmetönung pro 1 g $SbBr_3$
3·0503	21·48	12.69	526·07	8·779	8·721	— 0·058	— 10·0
1·0970	21·67	15·67	547·52	14·869	14·847	— 0·022	— 10·9

Da der erste Versuch den Verhältnissen unserer Versuchsreihen am nächsten liegt, so rechnen wir weiter mit $-10{\cdot}0$ cal.

Der Wert von W_2 ist somit $3 \,.\, -10{\cdot}0$ Kal. $= -30$ cal.

Besonders dazu angestellte Versuche, wobei die Mischung von 21 g Brom mit 12 g CS_2 im Vakuumapparat ausgeführt wurde, ergaben für die Mischungswärme Null.

Die für W_1 und W_2 enthaltenen Werte lassen sich nun in sehr erwünschter Weise auf ihre Richtigkeit prüfen.

Aus unsern Versuchen ergibt sich nämlich $W_1 = 479{\cdot}8 + 30 =$ **509·8** cal., während Guntz[1]) auf ganz anderm Wege für die Bromierungswärme des Antimons 61400 cal. gefunden hat.

Setzen wir (mit Guntz) das Atomgewicht des Antimons auf 120

[1]) Compt. rend. **101,** 161 (1885).

so ergibt sich aus Guntz Versuchen in vorzüglicher Übereinstimmung mit unsern Versuchen für W_1 der Wert **511·6** cal.

b. Wärmetönung bei der Reaktion zwischen Brom (in Schwefelkohlenstofflösung) und nichtexplosivem Antimon.

62. Das zu diesen Versuchen benutzte nichtexplosive Antimon wurde durch Elektrolyse einer etwa 5 gewichtsproz. $SbCl_3$-Lösung in Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1·12 (bei 15°) hergestellt.

Es wurden sechs Stäbe zu gleicher Zeit mit 0·3 Ampère (pro Stab) hergestellt. Nachdem dieselben mit verdünnter Salzsäure, Alkohol und Äther behandelt waren, wurden sie in Vakuo über Schwefelsäure getrocknet. Sodann zerschlugen wir die Stangen in kleine, erbsengrosse Stücke und verwandten deren etwa 8—12 zu jedem Kalorimeterversuch, wobei im ganzen genau so verfahren wurde, wie beim reinen Antimon. Die betreffenden Bestimmungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 4.

Reaktion: Nichtexplosives Antimon + Brom, in Schwefelkohlenstoff gelöst.

Gewicht des nicht-explosiven Antimons in g	Gewicht des Broms in g	Gewicht des CS_2 in g	Gesamt-wasserwert des Kalorimeters nebst Inhalt	Anfangs-temperatur	End-temperatur	Δt	Wärmetönung pro 1 g nichtexplosiven Antimons in g-Kalorien
2·1564	21·70	15·79	553·02	14·185	16·023	1·838	471·3
2·0101	20·66	16·24	550·22	15·280	17·002	1·722	471·3
2·1230	21·29	15·99	544·41	14·541	16·374	1·833	470·0

Zur Bestimmung der Zusammensetzung des benutzten Materials wurden zwei Stäbe, welche gleichzeitig hergestellt waren, in der früher (vgl. § 11—15) beschriebenen Weise analysiert, d. h. es wurde ermittelt, wieviel metallisches Antimon und wieviel $SbCl_3$ dieselben beim Erhitzen lieferten. Der Versuch ergab als Resultat, dass die Stäbe 98·17 % Sb und 1·83 % $SbCl_3$ enthielten.

63. Ehe wir diese Zahl zur Berechnung verwenden, ist es nötig, den Vorgang, welcher sich in diesem Falle im Kalorimeter abspielt, in seine Komponenten zu zerlegen.

Wird 1 g des nichtexplosiven Antimons in die Bromschwefelkohlenstofflösung gebracht, so erhalten wir, falls unsere Annahme, dass der genannte Körper aus einer festen Lösung von $SbCl_3$ (1·83 %) in β-Antimon besteht, und letzteres mit gewöhnlichem Antimon identisch ist[1]):

[1]) Hierbei wird vorläufig von einer Lösungswärme des $SbCl_3$ im β (resp. gewöhnlichen) Antimon abgesehen (vgl. darüber § 72—77).

1. die Bromierungswärme von (1·000—0·0183) g Antimon,

2. die Lösungswärme von 3 (1·000—0·0183) g $SbBr_3$ im Brom-CS_2-Gemisch,

3. die Lösungswärme von 0·0183 g $SbCl_3$ in dem Brom-CS_2-Gemisch, welches bereits 3 (1·000—0·0183) g $SbBr_3$ gelöst enthält.

Die unter 1. und 2. genannten Vorgänge liefern, falls unsere Annahme richtig ist, nach § 60 zusammen (1·000—0·0183) 479·8 cal.

Die unter 3. genannte Wärmetönung haben wir direkt in unserm Vakuumapparat bestimmt. Grosse Genauigkeit ist hier weniger notwenig, da es sich hier, wie in den folgenden Versuchen, in welchen wir diese Zahl zu benutzen hatten, nur um eine kleine Korrektionsgrösse handeln kann[1]).

In Tabelle 5 sind die betreffenden Versuchsdaten eingetragen[2]):

Tabelle 5.

Lösungswärme des $SbCl_3$ in Brom-Schwefelkohlenstoff. Temperatur 15°.

Gewicht des $SbCl_3$ in g	Gewicht des Broms in g	Gewicht des CS_2 in g	Gesamtwasserwert des Kalorimeters nebst Inhalt	Anfangstemperatur	Endtemperatur	Δt	Wärmetönung pro g $SbCl_3$ in g-Kalorien
0·2850	20·91	15·22	514·90	14·483	14·480	— 0·003	— 5·7

Der gesamte Wärmeeffekt in den unter 1., 2. und 3. genannten Vorgängen berechnet sich jetzt auf:

(1·000 — 0·0183) 479·8 — 0·0183 . 5·7 = **470·9** cal.

Während der Versuch **470·8** „ lieferte.

Die gute Übereinstimmung dieser Werte zeigt, dass unsere Annahme sich mit den Versuchsergebnissen deckt.

c. Wärmetönung bei der Reaktion zwischen Brom (in Schwefelkohlenstofflösung) und explodiertem Antimon, aus $SbCl_3$-, resp. $SbBr_3$-Lösungen hergestellt.

64. Aus unsern frühern Mitteilungen (vgl. § 26) ergab sich, dass je nach der Konzentration der zur Elektrolyse benutzten $SbCl_3$-Lösungen sich daraus (im Konzentrationsintervall 10—86 % $SbCl_3$) explosives Antimon, mit einem Gehalt von 4·5—10·5 % $SbCl_3$, bildet.

[1]) In dem explosiven Antimon (siehe später) handelt es sich höchstens um die Gegenwart von 10% $SbCl_3$; dann wird die genannte kleine Wärmetönung durch 10 dividiert.

[2]) Die verwendete Brom-Schwefelkohlenstofflösung hätte, streng genommen, nach dem Obengesagten 6 g $SbBr_3$ enthalten müssen. Wir haben es indes, wo es sich hier doch nur um so kleine Korrektionsgrössen handelt, vorgezogen, mit der reinen Lösung zu arbeiten.



Wir werden nun nachweisen, dass das in den betreffenden Körpern nach der Explosion vorhandene Antimon, wie im Falle des nichtexplosiven Antimons, gewöhnliches Antimon ist, d. h. dass sich die Reaktionswärme des explodierten Antimons mit Brom (in Schwefelkohlenstoff gelöst) aus der Zusammensetzung des explodierten Antimons berechnen lässt, wenn man voraussetzt, dass im letztern gewöhnliches Antimon vorhanden ist.

Wir haben uns durch Elektrolyse explosive Stangen aus 18, resp. 60 %igen $SbCl_3$-Lösungen und 17 %igen $SbBr_3$-Lösungen hergestellt.

Die explosiven Körper aus den 10 %igen $SbCl_3$-Lösungen wurden einfach durch Kratzen unter Äther explodiert. Die Stäbe aus 60 %iger Lösung von $SbCl_3$ explodieren nicht in dieser Weise, wohl aber, wenn man dieselben unter Äther mit den Polen eines Ruhmkorffschen Induktors verbindet und einen Funken überschlagen lässt. Das explosive Antimon aus 17 %iger $SbBr_3$-Lösung wurde durch Erhitzen im Reagensrohr auf etwa 160° in einem Ölbad zur Explosion gebracht.

Nach der Explosion wurden sämtliche Stäbe, nach stattgehabter Zerkleinerung in erbsengrosse Stücke, mit Äther abgewaschen, und in Vakuo über Schwefelsäure getrocknet, sodann zur Reaktion mit Bromschwefelkohlenstoff im Vakuumapparat benutzt.

Tabelle 6.

Reaktion: Explodiertes Antimon aus 18%iger $SbCl_3$-Lösung + Brom, in Schwefelkohlenstoff gelöst. Temperatur 15°.

Gewicht des explodierten Antimons in g	Gewicht des Broms in g	Gewicht des CS_2 in g	Gesamtwasserwert des Kalorimeters nebst Inhalt	Anfangstemperatur	Endtemperatur	Δt	Wärmetönung pro 1 g explodiertes Antimon in g-Kalorien
2·0541	21·23	15 25	540·14	12·078	13·809	1·731	454·9
2·0328	21·59	15·58	556·12	15·803	17·468	1·665	455·5
2·1580	21 20	15·42	544·26	13·479	15·278	1·799	449·1
2·0100	14·70	19·87	555·42	14·740	16·384	1·644	454·3
2·0086	21·06	15·45	546·99	12·982	14·647	1·665	453·4
2·0050	21·67	15·46	546·90	12·968	14·635	1·667	454·7

Das Material enthält: 94·7 % *Sb*. Mittel **453·6**

Tabelle 7.

Reaktion: Explodiertes Antimon aus 60%iger $SbCl_3$-Lösung + Brom, in Schwefelkohlenstoff gelöst. Temperatur 15°.

Gewicht des explodierten Antimons in g	Gewicht des Broms in g	Gewicht des CS_2 in g	Gesamtwasserwert des Kalorimeters nebst Inhalt	Anfangstemperatur	Endtemperatur	Δt	Wärmetönung pro 1 g explodiertes Antimon in g-Kalorien
2·0540	20·01	15·20	545·19	13·780	15·422	1·642	435·8
2·0166	21·46	15·61	512·94	13·816	15·402	1·586	426·7
2·0198	20·85	15·68	547·25	12·609	14·200	1·591	431·1
1·9973	21·05	15·45	549·78	13·577	15·134	1·557	428·6

Das Material enthält: 90·0 % *Sb*. Mittel **430·5**

Tabelle 8.

Reaktion: Explodiertes Antimon aus 17%iger $SbBr_3$-Lösung + Brom, in Schwefelkohlenstoff gelöst. Temperatur 15°.

Gewicht des explodierten Antimons in g [1]	Gewicht des Broms in g	Gewicht des CS_2 in g	Gesamtwasserwert des Kalorimeters nebst Inhalt	Anfangstemperatur	Endtemperatur	Δt	Wärmetönung pro 1 g explodiertes Antimon in g-Kalorien
1·0084	21·02	15·87	543·73	16·080	16·860	0·780	420·6
1·0004	20·18	15·77	517·17	15·684	16·453	0·774	423·4
							Mittel **422·0**

Das Material enthält: 88·15% *Sb*.

65. Wir wollen nun (vergl. Tabelle 6) berechnen, welche Wärmetönung (pro 1 g explodiertes Antimon) zu erwarten ist, falls das explodierte Antimon aus 5·3% $SbCl_3$ und 94·7% gewöhnlichem Antimon besteht. Diese Wärmetönung summiert sich aus folgenden Teilwerten:

1. Bromierungswärme von (1—0·053) g gewöhnliches Antimon,

2. Lösungswärme von 3 (1—0·053) g $SbBr_3$ im Brom-Schwefelkohlenstoffgemisch,

3. Lösungswärme von 0·053 g $SbCl_3$ in demselben Gemisch[2]).

Die unter 1. und 2. genannten Wärmetönungen betragen nach § 60 zusammen:

(1 — 0·053) 479·8 = 454·3 cal.

Die Lösungswärme unter 3. genannt 0·053 × — 5·7 = — 0·3 „

Berechnete Summe **454·0** cal.,

während der Versuch (Tabelle 6) **453·6** „ liefert.

In derselben Weise findet man für das explodierte Antimon aus 60%iger $SbCl_3$-Lösung (Tabelle 7):

(1 — 0·1) 479·8 = 431·8 cal.

0·1 × — 5·7 = — 0·6 „

Berechnete Summe **431·2** cal.

Der Versuch (Tabelle 7) ergibt **430·5** „

Schliesslich liefert uns das explodierte Antimon aus 17%iger $SbBr_3$-Lösung (Tabelle 8) folgende Daten:

(1 — 0·1185) 479·8 = 422·9 cal.

0·1185 × — 10 = — 1·2 „

Berechnete Summe **421·7** cal.

Der Versuch (Tabelle 8) ergibt **422·0** „

---

[1]) In diesem Falle war nur mit etwa 1 g gearbeitet, da das explodierte Material an sich bereits 11·85% $SbBr_3$ enthielt, und im Endzustand, nach der Bromierung, sonst mehr $SbBr_3$ zugegen gewesen wäre, als sich in dem vorhandenen Brom-Schwefelkohlenstoffgemische hätte lösen können.

[2]) Vergl. Anmerkg. Note [2]) auf S. 142.

Zusammengefasst liefern die in § 64 mitgeteilten Versuchsreihen das Ergebnis, dass das Antimon, welches im nichtexplosiven, resp. im explodierten Antimon vorhanden ist (und welches wir auf Seite 133 vorläufig β-Antimon genannt haben), tatsächlich gewöhnliches Antimon ist.

d. Wärmetönung bei der Reaktion zwischen Brom (in Schwefelkohlenstoff gelöst) und explosivem Antimon, aus $SbCl_3$-, resp. $SbBr_3$-Lösungen hergestellt.

66. Die Bestimmung dieser Wärmetönung besass für uns hohes Interesse, weil es auf diesem Wege möglich war, die Explosionswärme des explosiven Antimons zu ermitteln. Wird nämlich einerseits eine explosive Stange mit Bromschwefelkohlenstoff behandelt vor der Explosion, anderseits ein gleiches Gewicht des nämlichen Materials, nachdem die Explosion unter Äther stattgefunden hat, so ist die Differenz dieser Wärmetönungen die Explosionswärme.

Die Feststellung dieser Zahl ist für die Erschliessung der Natur des explosiven Antimons von hoher Bedeutung.

Wir haben nämlich oben gesehen, dass sich bei der Explosion des explosiven Antimons aus 18 %iger und 60 %iger $SbCl_3$-Lösung, resp. 17 %iger $SbBr_3$-Lösung stets gewöhnliches Antimon bildet.

Sollte sich nun herausstellen, dass die Explosionswärme aller Körper, welchen man den Namen „explosives Antimon" beilegt (auf 1 g Antimon berechnet), die nämliche ist, so dürften wir daraus schliessen, dass in den verschiedenen explosiven Körpern das Antimon in der nämlichen (metastabilen) Form (oben als α-Form bezeichnet) zugegen ist.

Hierbei ist noch zu bemerken, dass die Stangen als solche nicht in ihrer ganzen Masse als eine metastabile Verbindung von Sb mit einem Antimonhalogensalz betrachtet werden können, sondern dass es sich um eine metastabile Form des Antimons handeln muss, in welcher die besagten Verbindungen eingebettet sind.

Den Beweis hierfür liefert uns nicht nur die Rechnung, sondern auch die Tatsache, dass bei zunehmendem Halogensalzgehalt die Stangen sich stets schwerer zur Explosion bringen lassen. So explodieren die Stäbe aus Lösungen, welche etwa 5 % $SbCl_3$ enthalten (vergl. die Kurve in § 26), bereits beim leisesten Stoss, während das explosive Antimon, welches beim Erhitzen 10 % $SbCl_3$, resp. 15 und mehr % $SbBr_3$ oder 20 % SbJ_3 liefert, sich nur mittels des elektrischen Funkens oder durch Erhitzen explodieren lassen.

67. Bei den Versuchen wurde so verfahren, dass stets eine grössere



Anzahl (6 bis 12) explosiver Stangen zu gleicher Zeit hergestellt wurde. Nach der Vorbehandlung und Trocknung (vergl. § 14) wurde ein Teil derselben bei — 80° (in einem Gemisch von Alkohol und fester Kohlensäure) in erbsengrosse Stücke zerschlagen; unter diesen Verhältnissen tritt die Explosion nicht ein. Sodann wurden die Stücke mit Äther abgewaschen und in Wasser über Schwefelsäure getrocknet. Ein anderer Teil der gleichzeitig bereiteten Stangen wurde unter Äther explodiert, zerteilt und getrocknet, während ein dritter Teil des explosiven Materials für die Analyse aufgehoben wurde.

Obwohl frühere Versuche gezeigt hatten, dass nach der Explosion unter Äther die Zusammensetzung des explodierten Materials gleich der vor der Explosion ist, so wurden manchmal zur Kontrolle auch mit dem explodierten Körper Analysen ausgeführt.

Mit dem so vorbereiteten Material wurden nun in bekannter Weise die kalorimetrischen Messungen in unserm Vakuumapparat unternommen.

Da die Zahlenwerte, welche sich auf das explodierte Antimon beziehen, bereits in den frühern Tabellen gegeben worden sind, führen wir nachstehend nur die Bestimmungen mit dem explosiven Antimon an.

Tabelle 9.

Reaktion: Explosives Antimon aus 18%iger $SbCl_3$-Lösung + Brom, in Schwefelkohlenstoff gelöst. Temperatur 15°.

Gewicht des explosiven Antimons in g	Gewicht des Broms in g	Gewicht des CS_2 in g	Gesamtwasserwert des Kalorimeters nebst Inhalt	Anfangstemperatur	Endtemperatur	Δt	Wärmetönung pro 1 g explosives Antimon in g-Kalorien
2·1288	21·04	15·49	518·16	14·490	16·327	1·837	472·5
1·7508	21·49	15·47	545·51	14·282	15·809	1·527	475·7
2·1098	21·13	15·75	555·56	13·576	15·372	1·796	472·9
2·0288	10·38	19·86	547·54	14·488	16·231	1·743	470·4
							Mittel 472·8

Das Material enthält: 94·7 % *Sb*.

Tabelle 10.

Reaktion: Explosives Antimon aus 60%iger $SbCl_3$-Lösung + Brom, in Schwefelkohlenstoff gelöst. Temperatur 15°.

Gewicht des explosiven Antimons in g	Gewicht des Broms in g	Gewicht des CS_2 in g	Gesamtwasserwert des Kalorimeters nebst Inhalt	Anfangstemperatur	Endtemperatur	Δt	Wärmetönung pro 1 g explosives Antimon in g-Kalorien
2·1526	21·23	15·60	543·06	13·407	15·181	1·774	447·5
2·0190	21·25	15·62	544·27	12·071	13·744	1·673	451·0
2·0166	21·34	15·57	542·97	13·480	15·155	1·675	450·7
1·9968	21·23	15·73	548·66	14·860	16·492	1·632	448·4
							Mittel 449·4

Das Material enthält: 90·0 % *Sb*.

Tabelle 11.

Reaktion: Explosives Antimon aus 17·1%iger $SbBr_3$-Lösung[1]) + Brom, in Schwefelkohlenstoff gelöst. Temperatur 15°.

Gewicht des explosiven Antimons in g	Gewicht des Broms in g	Gewicht des CS_2 in g	Gesamt-wasserwert des Kalorimeters nebst Inhalt	Anfangs-temperatur	End-temperatur	Δt	Wärmetönung pro 1 g explosives Antimon in g-Kalorien
2·0642	21·29	15·49	538·90	14·440	15·969	1·529	411·1
0·9900	21·20	15·30	544·98	12·424	13·174	0·750	412·8
1·0156	20·94	15·57	542·80	13·260	14·020	0·760	406·2
1·0136	21·27	15·47	546·62	13·743	14·504	0·761	410·4
1·0052	20·85	15·45	549·87	14·718	15·467	0·749	409·7
						Mittel	**410·0**

Das Material enthält: 81·74% *Sb*.

68. Nähere Betrachtung der Mittelwerte, welche die Tabellen 9, 10 und 11 uns liefern, ergibt nun folgendes:

a. Zu Tabelle 9:

1 g explosives Antimon aus 18%iger $SbCl_3$-Lösung gibt 472·8 cal.
1 g explodiertes Antimon aus 18%iger $SbCl_3$-Lösung gibt 453·6 cal. (vgl. Tabelle 6)

Explosionswärme von 1 g explosiven Antimons aus 18%iger $SbCl_3$-Lösung 19·2 cal.

Dieses Material enthält 94·7% Antimon. Die Umwandlungswärme von 1 g α-Antimon in gewöhnliches Antimon (d. h. die Explosionswärme pro Gramm α-Antimon) ist also:

$$\frac{19{\cdot}2}{0{\cdot}947} = \mathbf{20{\cdot}3} \text{ cal.}$$

b. Zu Tabelle 10:

1 g explosives Antimon aus 60%iger $SbCl_3$-Lösung gibt 449·4 cal.
1 g explodiertes Antimon aus 60%iger $SbCl_3$-Lösung gibt 430·5 cal. (vgl. Tabelle 7)

Explosionswärme von 1 g des explosiven Antimons aus 60%iger $SbCl_3$-Lösung gibt 18·9 cal.

Dieses Material enthält 90·0% Antimon. Die Umwandlungswärme von 1 g α-Antimon in gewöhnliches Antimon (d. h. die Explosionswärme pro Gramm α-Antimon) ist also:

$$\frac{18{\cdot}9}{0{\cdot}90} = \mathbf{21{\cdot}0} \text{ cal.}$$

c. Zu Tabelle 11: Hier lässt sich die Berechnung nicht so einfach führen, weil das benutzte explosive Antimon aus der $SbBr_3$-Lösung 18·26% $SbBr_3$, das explodierte Material (vergl. Tabelle 8) aber 15%

[1]) Die Stäbe hatten sich bei geringer Stromdichte gebildet; die Elektrolyse dauerte bei 30 Milliampère pro Stab etwa neun Tage und Nächte.

$SbBr_3$ enthielt. Da nun, wie wir früher gezeigt haben, die Wärmetönung des explodierten Materials sich aus der Zusammensetzung berechnen lässt, berechnen wir dieselbe erst für ein Material von der gleichen Zusammensetzung wie das benutzte explosive Antimon und bringen dann diesen Wert weiter in Rechnung. Nun ist dieser gesuchte Wert:

$$(1 - 0{\cdot}1826)\ 479{\cdot}8 - 0{\cdot}1826 \times 10 = 390{\cdot}6 \text{ cal.}$$

Wir haben demnach:

1 g explosives Antimon aus 17%iger $SbBr_3$-Lösung gibt 410·0 cal.
1 g explodiertes Antimon aus 17%iger $SbBr_3$-Lösung gibt 390·6 cal. (siehe oben)

Explosionswärme von 1 g des explosiven Antimons aus
17% $SbBr_3$-Lösung 19·4 cal.

Das Material enthält 81·74% Antimon. Die Umwandlungswärme von 1 g α-Antimon in gewöhnliches Antimon (d. h. die Explosionswärme pro Gramm α-Antimon) ist demnach:

$$\frac{19{\cdot}4}{0{\cdot}8174} = \mathbf{23{\cdot}7} \text{ cal.}$$

Diese Zahl ist aber aus folgendem Grunde zu hoch gefunden: Speziell dazu angestellte Versuche (vgl. § 47) haben ergeben, dass das explosive Antimon aus 17%iger $SbBr_3$-Lösung noch etwa 1·5% Wasser resp. HBr mechanisch eingeschlossen enthält.

Bei der Bromierung des explosiven Antimons aus $SbBr_3$-Lösung wird das mechanisch eingeschlossene Wasser sich mit dem ausgetriebenen $SbBr_3$ umsetzen. Dieses gibt eine ziemlich starke Wärmetönung, welche nicht bekannt ist, über deren Grösse wir uns jedoch orientieren können durch Betrachtung der analogen Umsetzung des $SbCl_3$ mit Wasser, deren Wärmetönung von Julius Thomsen gemessen worden ist. Er fand pro Mol $SbCl_3$ + 8910 cal. Ein zweiter, weniger wichtiger Grund zur Erhöhung der Zahl, um welche es sich handelt, liegt darin, dass ein Teil des $SbBr_3$ durch die Reaktion mit Wasser entzogen wird und sich demnach nicht mehr als $SbBr_3$ in der Bromschwefelkohlenstofflösung (mit negativer Wärmetönung) auflösen kann.

Da sich aus dieser Betrachtung ergibt, dass die hier erwähnte Reaktion in unkontrollierbarer Weise einen ziemlich beträchtlichen Einfluss ausübt, haben wir die Umwandlungswärme später nochmals bestimmt (vgl. § 70), wobei ein Wert (19·6 cal.) gefunden wurde, der den andern Werten (20·3, resp. 21·0 Kal.) sehr nahe liegt.

69. Da es sich bei der Bestimmung der Explosionswärme um die

Ermittlung eines relativ kleinen kalorischen Wertes handelt, und unsere Schlüsse über die Natur des explosiven Antimons mit diesem Werte in engem Zusammenhang stehen, haben wir die gefundenen Zahlenwerte kontrollieren zu müssen geglaubt. Beim explosiven Antimon aus weniger konzentrierten Lösungen (bis etwa 33 Gew.-% $SbCl_3$) ist dies ziemlich einfach, da die aus solchen Lösungen hergestellten Stäbe sich durch leisen Stoss auch im Kalorimeter direkt zur Explosion bringen lassen. Man hat diese Stangen einfach direkt in die Kalorimeterflüssigkeit einzutauchen, die Explosion hervorzurufen und die Temperatursteigung zu beobachten, um daraus die Explosionswärme berechnen zu können. Wir wenden uns also in erster Linie zur Beschreibung der diesbezüglichen Versuche.

e. Direkte Bestimmung der Explosionswärme des explosiven Antimons aus 18—33%igen $SbCl_3$-Lösungen.

70. Das befolgte Verfahren war nachstehendes: Die Stangen, in welchen sich noch der Platindraht befand, welcher zur Elektrolyse gedient hatte (vgl. § 9), wurden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und nach dem Wägen vorsichtig in das mit Flüssigkeit gefüllte Kalorimeter gebracht; die Länge der Stangen war derartig gewählt, dass dieselben flach auf dem Boden desselben niedergelegt werden konnten. Die Explosion wurde eingeleitet mittels eines kleinen Stahlmessers, womit die betreffende Stange im erwünschten Moment gekratzt wurde. Dieses Messer bestand aus einem $^1/_2$ cm langen Stück einer Uhrfeder, welches an eine dünne, als Handhabe dienende Messingstange gelötet war. Letztere trug am Ende einen Korkgriff zur Vermeidung einer Erwärmung durch die Hand des Experimentators. Die Einrichtung des Kalorimeters, in welchem ein Rührer rotierte, ist früher (vgl. § 58) beschrieben worden, nur wurde hier, um dem Durchdrücken des dünnen Bodens des Platinkalorimeters vorzubeugen, eine dünne Kupferplatte auf den Boden gelegt. Nachdem die nötigen Korrekturen für den Gang des Thermometers bestimmt waren, wurde die Stange gekratzt: die Explosion tritt sofort ein; sodann wurde das Thermometer ferner beobachtet. Beispielsweise führen wir hier einen vollständigen Versuch an (über die zur Berechnung benutzten spezifischen Wärmen siehe § 60).

Gewicht des explosiven Antimons aus 33%iger $SbCl_3$-Lösung + Platindraht	27·1470 g
Gewicht des Platindrahts	0·2660 g
Gewicht des explosiven Antimons	26·8810 g
Gesamtwasserwert des Kalorimeters nebst Inhalt	551·93 g

Zeit in Min./Sek.	Temperatur
0	12·770
1	12·770
2	12·770
$2^1/_6$ Explosion	
3	12·665
4	12·675
5	12·680
6	12·682
6 30	13·680
7	13·678
7 30	13·676
8	13·676
8 30	13·675
9	13·675

$$t_2 = 13{\cdot}682 + 4\,\frac{0+2}{2\cdot 1000} = 13{\cdot}686$$

$$t_1 = 12{\cdot}770$$

$$\Delta t = 0{\cdot}916$$

Wärmetönung pro g explosiven Antimons $\frac{0{\cdot}916 \times 551{\cdot}93}{26{\cdot}8810} = 18{\cdot}8$ cal.

Ehe wir unsere Versuche in tabellarischer Übersicht geben, sei nur bemerkt, dass, wenn die Stangen am Boden des Kalorimeters lagen, und somit die Wärme durch die metallische Leitung des Kalorimetergefässes schnell entfernt werden konnte, kein $SbCl_3$ bei der Explosion ausgetrieben wurde, wovon wir uns stets durch Untersuchung der Kalorimeterflüssigkeit nach dem Versuch überzeugten. Dieser Punkt, auf welchen wir später zurückkommen werden, ist, wie sich zeigen wird, von Bedeutung.

Tabelle 12.

Explosionswärme des explosiven Antimons, dargestellt aus 18—33%iger $SbCl_3$-Lösung. Temperatur 15°.

Gehalt der Lösung in Gew.-% $SbCl_3$, aus welcher die betreffende Stange hergestellt wurde	Gewicht des explosiven Antimons in g	Gesamtwasserwert des Kalorimeters nebst Inhalt	Anfangstemperatur	Endtemperatur	Δt	g-Kalorien pro g des explosiven Antimons
9·40	29·9924	605·32	13·891	14·878	0·897	18·1
9·40	23·5390	603·70	14·359	15·061	0·702	18·0
18	14·1406	610·92	14·894	15·341	0·447	19·3
18	12·5536	580·41	14·879	15·280	0·401	18·5
20·35	14·0426	535·37	16·900	17·387	0·487	18·5
20·35	13·2230	553·44	14·870	15·315	0·445	18·5
24·17	16·5000	437·81	13·218	13·917	0·699	18·5
24·17	21·9196	608·41	12·855	13·520	0·665	18·4
31·25	26·8810	551·93	12·770	13·686	0·916	18·8
31·25	31·8990	558·51	12·844	13·911	1·067	18·7
33·05	25·0997	537·45	14·600	15·450	0·850	18·2
33·05	21·3850	536·75	14·680	15·410	0·730	18·3
					Mittel	18·5

Da die Stangen aus 9·40 %iger $SbCl_3$-Lösung (siehe § 26) etwa 95·5 % Antimon enthalten, diejenige aus 33 %iger Lösung etwa 93·2 %, so müsste dieses auch in der Wärmetönung eigentlich zu sehen sein. Indes ist die Genauigkeit der kalorischen Zahlen nicht so gross, dass eine regelmässige Abnahme der Zahlen der letzten Kolumne zutage tritt. Wir können somit ein Mittel berechnen für die mittlere Zusammensetzung der Stäbe. Die Umwandlungs(Explosions)wärme des α-Antimons in das gewöhnliche ergibt sich dann zu:

$$\frac{18{\cdot}5}{0{\cdot}945} = \mathbf{19{\cdot}6} \text{ cal.},$$

während die Versuche mit der Bromschwefelkohlenstofflösung **20·3** cal. ergeben hatten.

71. Als wir, ganz zufälligerweise, einige Male mit Stangen arbeiteten, welche wegen ihrer Länge nicht flach am Boden des Kalorimeters auflagen, sondern schräg in demselben standen, die somit nur zwei Berührungspunkte mit der Wand hatten, fanden wir auffallend hohe Werte für die entwickelte Wärme, nämlich 19·8, 20·3 und 20·4 cal. pro Gramm explosiven Antimons. Da bei der Explosion kein $SbCl_3$ ausgeschieden war, welches mit dem Kalorimeterwasser reagieren könnte[1]), so suchten wir nach einer Erklärung dieser auffallenden Tatsache. Wir explodierten also Stangen derselben Bereitung, welche einmal flach am Boden lagen, ein anderes Mal schräg standen, und fanden, systematisch verfahrend, stets dieselbe, regelmässig wiederkehrende Erscheinung. So wurden wiederum 18·4 und 18·5 cal. gefunden, als wir die Stangen flach, in guter Berührung mit der Bodenfläche des Kalorimeters, hinlegten.

Es liegt nun auf der Hand zu vermuten, dass, falls die bei der Explosion entwickelte Wärme nicht schnell fortgeführt wird, dieselbe einen Teil des $SbCl_3$, welches als feste Lösung im explodierten Antimon vorhanden ist, aus dieser Lösung entfernt. Da wir in der Kalorimeterflüssigkeit weder Antimon, noch Chlor nachweisen konnten, so könnte sich dieser Prozess in der Masse der Stange abgespielt haben. Wir haben diese Erscheinung näher untersucht, weil eine quantitative Verfolgung des Problems uns die Aussicht zu eröffnen schien, näheres über die Lösungswärme in fester Lösung, über welche bis dahin nur sehr vereinzelte Messungen vorliegen, ermitteln zu können.

[1]) In diesem Falle erhält man nicht allein die Explosionswärme, sondern auch die Reaktionswärme des ausgeschiedenen $SbCl_3$ mit Wasser. Wie speziell dazu angestellte Versuche uns lehrten, kann dann die Wärmetönung bis auf 22 und mehr cal. pro g explosiven Antimons steigen.

72. Je unvollständiger die bei der Explosion entwickelte Wärme fortgeführt wird, um so stärker muss sich die oben besprochene Reaktion äussern.

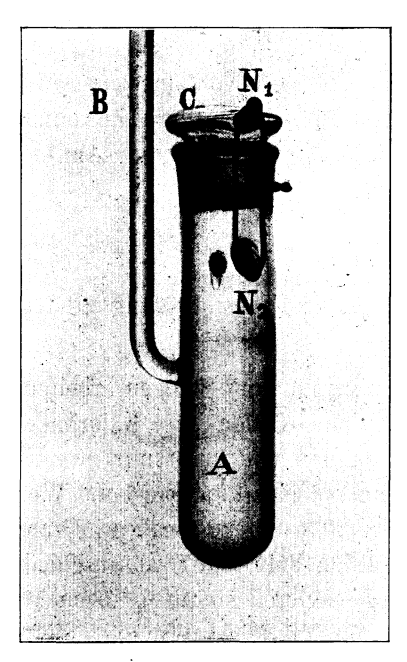


Fig. 3.

Wir haben deshalb die Explosion von Stäben aus 18 % $SbCl_3$ in einem Glasrohre ausgeführt, welches sich im Kalorimeter befand. Der benutzte kleine Apparat ist in Fig. 3 abgebildet. Das Glasröhrchen A (7·5 cm hoch, 1·5 cm Lumen) kann mit einem eingeschliffenen Glasstopfen C verschlossen werden. Angeschmolzene Haken ermöglichen es, mittels eines Platindrahtes $N_1 N_2$ den festen Verschluss bei der Explosion zu sichern. Der angeschmolzene Glasstab B dient zur Handhabe und zum Schütteln des Rohres. Die explosive Stange wird durch Schütteln zur Explosion gebracht. Tabelle 13 enthält die Versuchsdaten.

Tabelle 13.

Explosionswärme des explosiven Antimons aus 18%iger $SbCl_3$-Lösung im Glasrohr. Temperatur 15°.

Gewicht des explosiven Antimons in g	Gesamtwasserwert des Kalorimeters nebst Inhalt	Anfangstemperatur	Endtemperatur	Δt	Wärmetönung pro g explosiven Antimons
14·0595	543·82	17·735	18·265	0·530	20·5
14·0428	543·42	18·220	18·742	0·522	20·2
					Mittel **20·4**

Ein zur Kontrolle gleichzeitig direkt in Wasser explodierter Stab (14·2000 g) gab 18·4 cal.

Nach der Explosion findet man in dem Röhrchen etwas erstarrtes $SbCl_3$. Wird die Stange gepulvert und mit Ätheralkohol ausgezogen, so ergibt sich, dass 1·5 % $SbCl_3$ als solches während der Explosion ausgetrieben worden sind. Dieser Versuch (welcher, wie sich zeigen wird, viele Male in etwas anderer Form wiederholt wurde) ergibt nun, im Anschluss an Tabelle 12, wo wir für die Explosionswärme pro Gramm explosives Antimon ohne Austreibung von $SbCl_3$ 18·5 cal.

fanden, dass bei dem teilweisen Zerfall der festen Lösung von $SbCl_3$ in gewöhnlichem Antimon 20·5 — 18·5 = 2 cal. entwickelt werden, oder umgekehrt, dass bei der Lösung von 1·5 % $SbCl_3$ in der zurückbleibenden Lösung eine Lösungswärme von — 2 cal. auftritt.

73. Der gefundene Wert 20·5 cal. wurde noch in anderer Weise kontrolliert. Wie sich später zeigen wird, war es, zur Bestimmung der Explosionswärme von explosiven Stäben, welche aus hochprozentigen $SbCl_3$-Lösungen hergestellt waren, nötig, den Induktionsfunken zu Hilfe zu nehmen. Wir haben nun auch pulverförmiges explosives Antimon aus 18 %iger $SbCl_3$-Lösung mittels dieses Funkens explodiert. Der benutzte Apparat ist in Fig. 4 abgebildet. *a* ist ein Glasrohr (7 cm lang, 1·5 cm Lumen). Es ist an einer Seite offen; hier kann der Gummipfropfen *k* aufgesetzt werden, welcher von einer Glaskapillare *cc* durchsetzt wird. In diese Kapillare wird der Platindraht *pm* gesteckt, der gerade in das Rohr *a* hineinreicht; an die andere Seite dieses Rohres ist eine zweite Kapillare *cC* direkt angeschmolzen, welche gleichfalls einen Platindraht *pn* durchlässt. Nachdem das Rohr *a* mit dem explosiven Pulver beschickt ist[1]), wird *k* aufgesetzt und der ganze Apparat an den Deckel *dd* des Kalorimeters gehängt. Zwei Gummiringe bei *d* und *d* beugen dem Herabfallen vor. *p* und *p* wurden nun mit einem Ruhmkorffschen

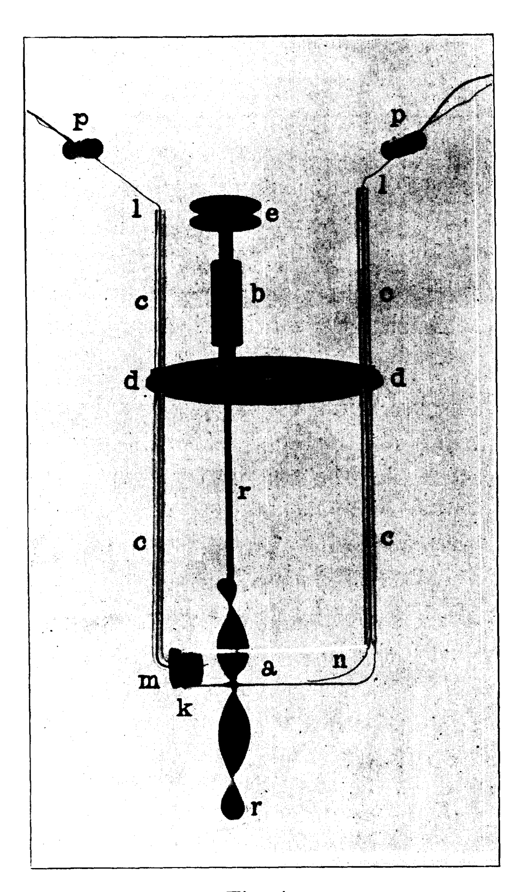


Fig. 4.

[1]) Dieses wird hergestellt, indem man die betreffenden explosiven Stangen bei — 80° im Mörser verreibt und nach dem Übergiessen mit Äther im Vakuum über Schwefelsäure trocknet.

Induktor verbunden; in dem geeigneten Moment lässt man einen Funken durchschlagen und setzt die Thermometerbeobachtungen fort.

In dieser Weise wurden die in Tabelle 14 eingetragenen Werte bestimmt.

Tabelle 14.

Explosionswärme des explosiven Antimons aus 18%iger $SbCl_3$-Lösung (Induktionsfunken). Temperatur 15°.

Gewicht des gepulverten explosiven Antimons in g	Gesamtwasserwert des Kalorimeters nebst Inhalt	Anfangstemperatur	Endtemperatur	Δt	Explosionswärme pro 1 g explosives Antimon in g-Kalorien
15·4946	542·22	17·237	17·825	0·588	20·6
13·3253	525·27	15·295	15·812	0·517	20·4
13·3069[1])	532·17	15·585	16·105	0·520	20·8
					Mittel 20·6

Ein zur Kontrolle gleichzeitig in Wasser explodierter Stab (13·2230 g) gab 18·6 cal.

Auch jetzt wurde wiederum 1·5% $SbCl_3$ ausgetrieben.

74. War der höhere Wert von 20·5 cal. tatsächlich dem Umstande zuzuschreiben, dass in dem explosiven Antimon infolge stärkerer Erhitzung ein Teil der festen Lösung zerlegt wird, so durfte man erwarten, dass, wenn die Explosion in einer Flüssigkeit von geringerer spezifischer Wärme ausgeführt wurde, diese höhere Zahl wieder zum Vorschein treten würde. Nur bei sehr (unendlich) grosser Rührgeschwindigkeit könnte dieser Einfluss der spezifischen Wärme der benutzten Kalorimeterflüssigkeit zum Verschwinden kommen. Wir haben deshalb die Explosionswärme des explosiven Antimons aus 18%igen $SbCl_3$-Lösungen auch in absolutem Alkohol als Kalorimeterflüssigkeit bestimmt. Wir wählten diese Flüssigkeit, weil deren spezifische Wärme rund zweimal so gering ist, wie diejenige des Wassers.

75. Unser Alkohol war durch längeres Stehen auf Kalk und nachfolgender Destillation am Rückflusskühler entwässert. Die spezifische Wärme desselben, worüber in der Literatur sehr weit auseinander gehende Angaben vorliegen, haben wir selbst in folgender Weise bestimmt: In das mit Wasser beschickte Platinkalorimeter wurde eine kleine elektrische Glühlampe (12 Volt-Lampe) versenkt, welche von einer Akkumulatorenbatterie gespeist wurde. Diese Glühlampe diente als Kalorifer. Während einer genau gemessenen Zeit (1 bis 2 Minuten auf 1/5 Sekunden genau gemessen mittels eines Chronometers) liess man

[1]) Grobes Pulver.

den Strom durchgehen und beobachtete die Temperatur des Kalorimeters. Die Rührung geschah in der früher (§ 58) beschriebenen Weise. Zur Erreichung einer konstanten Stromstärke ging der Strom der Akkumulatorenbatterie vor dem Versuch durch eine andere Lampe von denselben Dimensionen, welche ausserhalb des Kalorimeters aufgestellt war. In dem erwünschten Momente wurde diese Lampe durch Umlegen einer Wippe ausgeschaltet, die Kalorimeterlampe eingeschaltet.

Nachdem in dieser Weise ermittelt worden war, wieviel Kalorien in gegebener Zeit von der Lampe entwickelt wurden, tauchten wir dieselbe nun in das Kalorimeter, welches mit Äthylalkohol angefüllt worden war, und bestimmten die Temperaturzunahme eines bestimmten Gewichts derselben innerhalb eines genau gemessenen Zeitraums. Die beschriebenen Versuche, von denen wir hier beispielsweise zwei ausführlich mitteilen wollen, liefern uns in einfacher Weise die gesuchte spezifische Wärme des benutzten Alkohols mit einer Genauigkeit von etwa 1·5 %, eine Genauigkeit, welche für die betreffenden Explosionsversuche vollständig ausreichte.

Kalorifer eingetaucht in Wasser. Zeit: 2·0 Minuten.
$t_1 = 14{\cdot}868$; $t_2 = 15{\cdot}692$; $\Delta t = 0{\cdot}824$.
Gesamtwasserwert des Kalorimeters nebst Inhalt: 382·63.
Entwickelte Wärme: $0{\cdot}824 \times 382{\cdot}63 = 315{\cdot}29$ cal.

Kalorifer eingetaucht in absoluten Alkohol. Zeit: 2·0 Minuten.
$t_1 = 14{\cdot}724$; $t_2 = 16{\cdot}364$; $\Delta t = 1{\cdot}640$.
Wasserwert des Kalorimeters usw. 9·97
Wasserwert des Alkohols: $319{\cdot}84\,X$ (X spez. Wärme des Alkohols).
Gesamtwasserwert des Kalorimeters nebst Inhalt: $9{\cdot}97 + 319{\cdot}84\,X$.

Wir berechnen X aus der Gleichung:

$$1{\cdot}640\,(9{\cdot}97 + 319{\cdot}84\,X) = 315{\cdot}29,$$
$$X = 0{\cdot}569.$$

So wurde in vier Versuchen gefunden: 0·565, 0·567, 0·571, 0·569. Wir rechnen mit 0·568 weiter.

76. Die Explosion des explosiven Antimons aus 18 %iger $SbCl_3$-Lösung wurde nun im mit Alkohol gefüllten Kalorimeter entweder durch Kratzen mit dem Messer (§ 70) oder durch den elektrischen Funken eingeleitet. Im letztern Falle benutzten wir den in Fig. 5 abgebildeten Apparat. Die betreffende explosive Stange wird in ein Glasgestell $HHLL$ gelegt. Dieses geht durch Löcher des Kalorimeterdeckels DD und ist bei FF mit Gummiringen an demselben aufgehängt. Die Zuleitungsdrähte des Induktors gehen durch die Röhren LL. Der Rührer $BSRR$ hält den Alkohol in steter Bewegung. $Sb\,Sb$ ist die

explosive Antimonstange, auf welche im richtigen Moment ein Funken überschlägt.

Tabelle 15 und 16 enthalten die diesbezüglichen Daten.

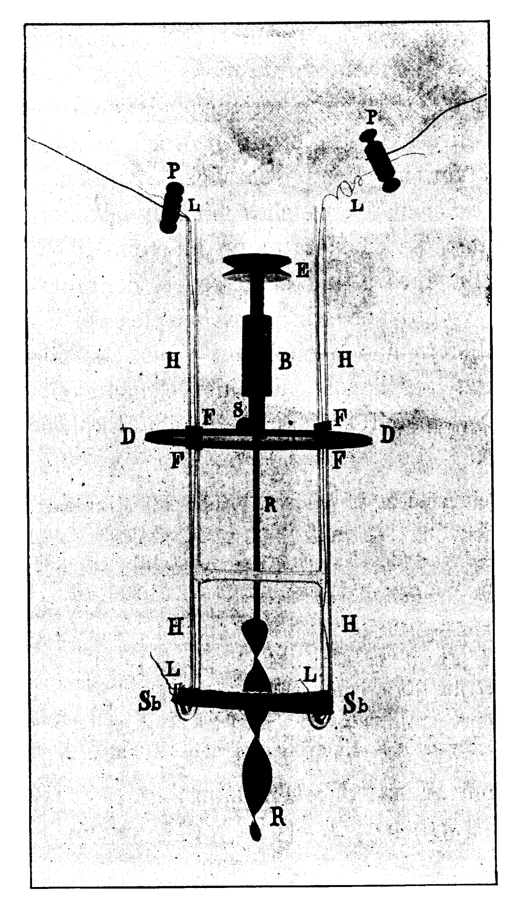


Fig. 5.

Tabelle 15.

Explosionswärme des explosiven Antimons aus 18%iger $SbCl_3$-Lösung. Explosion in Alkohol. Temperatur 14°. (Explosion durch Kratzen eingeleitet.)

Gewicht des explosiven Antimons in g	Gesamtwasserwert des Kalorimeters nebst Inhalt	Anfangstemperatur	Endtemperatur	Δt	Explosionswärme pro 1 g explosives Antimon in g-Kalorien
22·6258	210·82	10·087	12·380	2·293	21·4
18·5552	229·19	11·891	13·688	1·797	22·2
19·2424	188·25	13·299	15·462	2·163	21·2
					Mittel **21·6**



Tabelle 16.

Explosionswärme des explosiven Antimons aus 18%iger $SbCl_3$-Lösung.
Explosion in Alkohol. Temperatur 15°.
(Explosion eingeleitet mittels des Induktionsfunkens.)

Gewicht des explosiven Antimons in g	Gesamtwasserwert des Kalorimeters nebst Inhalt	Anfangstemperatur	Endtemperatur	Δt	Explosionswärme pro 1 g explosives Antimon in g-Kalorien
11·7840	190·88	14·704	15·990	1·286	20·1
18·6846	188·73	13·157	15·236	2·079	20·9
18·3078	189·61	13·200	15·191	1·991	20·6
					Mittel **20·5**

Die Tabellen 15 und 16 zeigen, dass auch unter diesen Verhältnissen die Explosionswärme pro Gramm explosiven Antimons um 2 bis 3 cal. höher ausfällt, als wenn die Substanz sich auf eine weniger hohe Temperatur erhitzen kann, und liefert deshalb eine erwünschte Kontrolle auf das früher Gesagte.

77. Fassen wir das bis dahin über das explosive Antimon aus 18%iger $SbCl_3$-Lösung Mitgeteilte zusammen und berechnen die Explosionswärme auf den Übergang von 1 g α-Antimon in gewöhnliches Antimon, so können wir setzen:

Die Explosionswärme beträgt **19·6** cal.

Die Lösungswärme des ausgetriebenen $SbCl_3$ in der zurückbleibenden festen Lösung von $SbCl_3$ in gewöhnlichem Antimon beträgt etwa —2 cal.

f. Direkte Bestimmung der Explosionswärme des explosiven Antimons aus 60%iger $SbCl_3$-Lösung.

78. Nach genau denselben Methoden, welche in §§ 73 und 74 beschrieben wurden, haben wir nun auch die Explosionswärme des explosiven Antimons, welches aus hochprozentiger $SbCl_3$-Lösung hergestellt worden war, bestimmt. Ehe wir das Versuchsmaterial in den Tabellen 17, 18 und 19 geben, müssen wir auf einige besondere Punkte näher eingehen.

Da, wie bereits früher bemerkt wurde (siehe § 73), dieses Material sich nicht durch leisen Stoss oder durch Kratzen zur Explosion bringen lässt, mussten wir in diesem Falle den elektrischen Funken benutzen.

Das Material selbst leitet, seiner Zusammensetzung entsprechend, die Wärme weit weniger gut als die Stäbe, welche aus weniger konzentrierten Lösungen hergestellt werden. Man würde nun in diesem Falle erwarten, dass jetzt die Verhältnisse zur Zersetzung der festen Lösung von $SbCl_3$ in Antimon besonders günstige wären. Wird die Explosion in einem Medium von geringer spezifischer Wärme ausgeführt, so müsste, falls die Verhältnisse hier liegen, wie bei den aus weniger

konzentrierten Lösungen hergestellten Stäben, hierin ein zweiter Grund zur erhöhten Wärmetönung vorliegen. Anderseits aber ist hier die entwickelte Umwandlungswärme geringer, da bei gleichem Gewicht in den betreffenden Stäben weniger α-Antimon vorhanden ist. Wir haben deshalb die betreffenden Stangen in Wasser, im Glasrohr und in Alkohol zur Explosion gebracht und benutzten dabei die früher in Fig. 3 und 4 abgebildeten Apparate.

Die Versuchsergebnisse sind in die Tabellen 17, 18 und 19 eingetragen.

Tabelle 17.

Explosionswärme des explosiven Antimons aus 60%iger $SbCl_3$-Lösung.
Explosion in Wasser. Temperatur 15°.
(Benutzt wurde der Apparat Fig. 5, Seite 156).

Gewicht des explosiven Antimons in g	Gesamtwasserwert des Kalorimeters nebst Inhalt	Anfangstemperatur	Endtemperatur	Δt	Explosionswärme pro 1 g explosives Antimon in g-Kalorien
8·3104	287·28	14·120	14·677	0·557	19·3

Tabelle 18.

Explosionswärme des explosiven Antimons aus 60%iger $SbCl_3$-Lösung.
Explosion im Glasrohr. Temperatur 15°.
(Benutzt wurde der Apparat Fig. 3, Seite 152.)

Gewicht des explosiven Antimons in g	Gesamtwasserwert des Kalorimeters nebst Inhalt	Anfangstemperatur	Endtemperatur	Δt	Explosionswärme pro 1 g explosives Antimon in g-Kalorien
15·3818	445·28	10·881	11·589	0·708	20·5
15·7668	444·75	11·934	12·650	0·716	20·2
17·2386	436·41	11·488	12·286	0·798	20·2
					Mittel **20·3**

Tabelle 19.

Explosionswärme des explosiven Antimons aus 60%iger $SbCl_3$-Lösung.
Explosion in Alkohol. Temperatur 15°.
(Benutzt wurde der Apparat Fig. 5, Seite 156).

Gewicht des explosiven Antimons in g	Gesamtwasserwert des Kalorimeters nebst Inhalt	Anfangstemperatur	Endtemperatur	Δt	Explosionswärme pro 1 g explosives Antimon in g-Kalorien
14·3826	227·68	15·080	16·302	1·222	19·3
12·6294	180·19	15·125	16·485	1·360	19·4
13·9990	187·35	14·622	16·025	1·403	18·8
14·2620	192·02	14·300	15·720	1·420	19·1
19·4468	191·55	14·598	16·584	1·986	19·5
					Mittel **19·2**

Aus den Tabellen 17, 18 und 19 ergibt sich nun, dass praktisch kein Unterschied vorliegt, wenn man die Explosion in verschiedenen



Medien verlaufen lässt. Der Einfluss der geringen Wärmeleitfähigkeit der Stäbe ist an sich bereits so gross, dass der Einfluss einer Änderung des Mediums nicht mehr zum Vorschein tritt. Die Analyse ergab, dass in diesem Falle etwa 3 % $SbCl_3$ aus der festen Lösung ausgetrieben wird; infolge der hier vorliegenden Verhältnisse können wir nun in diesem Falle über die Grösse der entsprechenden Lösungswärme nichts aussagen, nur dürfen wir, im Anschluss mit den bei Stäben aus 18%iger Lösung hergestellten Stäben, schliessen, dass die gefundene Zahl für die Explosionswärme der hochprozentigen Stäbe, um welche es sich in den Tabellen 17, 18 und 19 handelt, das ist $\frac{19 \cdot 7}{0 \cdot 9} = 21 \cdot 8$ cal., eine zu hohe ist, da hierin die betreffende negative Lösungswärme noch vorkommt. Setzen wir diese, etwa 2 cal. pro Gramm des explosiven Antimons (vgl. § 77), so findet man für die Umwandlungswärme von 1 g α-Antimon in das gewöhnliche Antimon $\frac{19 \cdot 7 - 2}{0 \cdot 9} = 19 \cdot 7$ cal., ein Wert, der sich den früher gefundenen gut anschliesst.

g. Direkte Bestimmung der Explosionswärme des explosiven Antimons aus 17 %iger $SbBr_3$-Lösung.

79. Durch Anwendung eines Kunstgriffes ist es möglich gewesen, auch von diesem Material die Explosionswärme mehr direkt zu bestimmen, als es auf rein chemischem Wege (vgl. § 68, Tabelle 11) möglich war. Die grosse Schwierigkeit liegt in der Tatsache, dass dieser Körper sich nicht allein durch Stoss oder Kratzen zur Explosion bringen lässt, sondern auch durch den elektrischen Funken, resp. durch schwaches Erhitzen nur ganz lokal explodiert. Durch den hohen Gehalt an Antimonhalogensalz ist sein Wärmeleitungsvermögen in dem Masse herabgesetzt, dass die Explosion sich nicht fortpflanzt. Ausserdem sind relativ nur wenig explosive Teilchen in der $SbBr_3$-Masse eingebettet. Nach langem, vergeblichem Suchen nach einer geeigneten Explosionsmethode hat Herr E. Collins folgendes Verfahren mit Erfolg ausgearbeitet:

In den Apparat, welcher in Fig. 4 abgebildet ist, wird ein inniges Gemisch, bestehend aus einer gewogenen Menge von explosivem Antimon aus 18%iger $SbCl_3$-Lösung und dem zu untersuchenden explosiven Antimon aus 17 %iger $SbBr_3$-Lösung, beide in Pulverform, gebracht. Die Explosion wird mittels eines elektrischen Funkens eingeleitet und pflanzt sich, wie spezielle Versuche zeigten, unter diesen Verhältnissen durch die ganze Masse fort, mit andern Worten ermöglicht die Explosion des explosiven Antimons aus $SbBr_3$-Lösung.

Tabelle 20 enthält die Versuchsergebnisse.

Tabelle 20.

Explosionswärme des explosiven Antimons aus 17%iger $SbCl_3$-Lösung. Temp. 15°.
(Benutzt wurde der Apparat Fig. 4, Seite 153).

Gewicht des explosiven Antimons aus 18%iger $SbCl_3$-Lösung in g	Gewicht des explosiven Antimons aus 17%iger $SbBr_3$-Lösung in g	Gesamtwasserwert des Kalorimeters nebst Inhalt	Δt	Explosionswärme pro 1 g des explosiven Antimons in g-Kalorien
8·6236	4·0404	543·30	0·447	16·6
7·3872	4·8717	548·20	0·430	17·5
7·1548	4·8171	553·55	0·410	16·8
5·5452	5 5180	546·60	0·373	16·4
5·5340	5·5649	530·10	0·388	16·7
				Mittel **16·8**

Die Analyse des explosiven Antimons aus der $SbBr_3$-Lösung gab 86·3% Antimon.

Da das explosive Antimon aus der $SbBr_3$-Lösung 86·3% Antimon enthielt, so berechnet sich für die Umwandlungswärme von 1 g α-Antimon:

$$\frac{16{\cdot}8}{0{\cdot}863} = \mathbf{19{\cdot}4} \text{ cal.}$$

Bemerkt sei noch, dass zur Berechnung der letzten Kolumne von Tabelle 20 für die Explosionswärme von 1 g des explosiven Antimons aus 18% $SbCl_3$-Lösung, die früher (Tabelle 13) gefundene Zahl, 20·4 cal., benutzt worden ist.

80. Wir haben schliesslich noch versucht, auf elektrochemischem Wege die Identität des nichtexplosiven, resp. explodierten Antimons mit gewöhnlichem Antimon nachzuweisen. Wir nehmen Abstand von der ausführlichen Beschreibung der betreffenden Versuche, da sich herausstellte, dass Ketten, welche z. B. nach dem Schema:

Explodiertes Antimon | 18%ige $SbCl_3$-Lösung | gewöhnliches Antimon

gebaut waren, infolge eintretender Polarisation nicht so scharfe Messungen gestatteten, wie uns erwünscht erschien. So blieb z. B. in dem Falle: gewöhnliches Antimon | 18%ige $SbCl_3$-Lösung | gewöhnliches Antimon, wo beide Elektroden gebildet wurden aus gepulvertem Metall, welches derselben Masse entnommen war, noch immer eine Potentialdifferenz von etwa 1 Millivolt bestehen, während die Kette mit der Zeit Schwankungen unterworfen war. Auch als wir mit methylalkoholischen Lösungen als Elektrolyt arbeiteten und durch Einleiten von Leuchtgas die Luft ausschlossen, wurden keine bessern Resultate erhalten. Dennoch weisen die folgenden Zahlenwerte darauf hin, dass die gesuchte Identität (im Anschluss an unsere kalorischen Messungen) tatsächlich besteht.

Als Arbeitselement diente ein Akkumulator, als Normalelement ein Westonelement mit 12·8% Amalgam, welches im Thermostaten auf 15·0°

gehalten wurde. Sämtliche Messungen wurden bei dieser Temperatur ausgeführt:

Potentialdifferenz zwischen: (15·0°)

Explos. Antimon aus 18%iger $SbCl_3$-Lösung und gewöhnlichem Antimon	17·4 Millivolt
„ „ „ 60 „ „ „ „ „ „	19·3 „
„ „ „ 17 „ „ „ „ „ „	17·6 „

wobei stets die explosive Form den negativen Pol bildet, d. h. verschwindet.

Da wir nun aus den vorstehend beschriebenen Versuchen schliessen dürfen:

a. dass das oben von uns β-Antimon benannte Antimon identisch ist mit gewöhnlichem Antimon,

b. dass das Antimon in allen, bis dahin „explosives Antimon" genannten Körpern in derselben (α) Form vorkommt,

so können wir das früher aufgestellte vorläufige Schema dahin vereinfachen, dass es folgende Form annimmt:

Vor der Explosion:
Explosives Antimon = Feste Lösung von $\left.\begin{matrix} SbCl_3 \\ SbBr_3 \\ SbJ_3 \end{matrix}\right\}$ in α-Antimon

Nach der Explosion:
Explodiertes Antimon = Feste Lösung von $\left.\begin{matrix} SbCl_3 \\ SbBr_3 \\ SbJ_3 \end{matrix}\right\}$ in gewöhnlichem Antimon

Und ferner:
Nichtexplosives Antimon = Feste Lösung von $\left.\begin{matrix} SbCl_3 \\ SbBr_3 \\ SbJ_3 \end{matrix}\right\}$ in gewöhnlichem Antimon

81. Es fragt sich nun, in welchem Verhältns das α-Antimon und das gewöhnliche zueinander stehen, mit andern Worten, ob wir hier einer Enantiotropie oder einer Monotropie gegenüberstehen.

Der Beweis, dass es sich um eine Monotropie handelt, ist vollständig, wenn es gelingt, zu beweisen, dass die eine Form sich bei allen Temperaturen bis zu ihrem Schmelzpunkt in die zweite umwandelt, und dass diese Umwandlung niemals reversibel ist[1]).

Bei allen Temperaturen, bei welchen wir das α-Antimon kennen (-80^0 bis etwa $+100^0$), ist dieses in fortwährender Umwandlung in gewöhnliches Antimon begriffen.

Lässt man das explosive Antimon in Stangenform oder als Pulver bei gewöhnlicher Temperatur liegen, so verschwindet seine Explosivität. Bei höherer Temperatur ($+35^0$ z. B.) spielt sich die Umwandlung ziemlich rasch ab; mit steigender Temperatur nimmt, wie stets in derartigen Fällen, die Umwandlungsgeschwindigkeit stark zu, so dass die

[1]) Vgl. Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenregel. Erstes Heft, S. 165. Leipzig 1901.



Umwandlung bereits bei 120° mit enormer Geschwindigkeit verläuft. Wenn Tammann[1]) sagt: „Beim Erhitzen auf 100°, nach andern auf 160°, geht die Kristallisation des amorphen Antimons sehr stürmisch...", so ist diese Aussage irreführend; wohl ist die betreffende Umwandlungsgeschwindigkeit unter gewissen Verhältnissen eine sehr grosse, die Explosion aber ist ganz sekundärer Natur. Aber auch bei sehr tiefen Temperaturen kann dieselbe noch sehr schnell verlaufen; werden z. B. sehr dicke Stangen bei — 80° im Mörser zerrieben, so findet häufig noch die Umwandlung statt.

Denkbar wäre es, dass ein Umwandlungspunkt bei sehr hoher Temperatur vorliegt (der indes nicht erreicht werden kann), und dass die von Hérard beobachtete Modifikation tatsächlich α-Antimon ist[2]). Es wird jedoch eine speziell auf diesen Punkt gerichtete Untersuchung nötig sein, um diesen Punkt aufzuklären.

82. Wir wollen hier noch eines sehr interessanten Versuchs gedenken, den wir häufig wiederholt haben, der sich indes, wie wir später fanden, nicht immer reproduzieren lässt: Wird aus einer 18%igen $SbCl_3$-Lösung explosives Antimon abgeschieden und dieses in der Flüssigkeit zur Explosion gebracht, so dass daraus explodiertes Antimon entsteht, so wird nach Fortsetzung der Elektrolyse auf der Stange nunmehr nichtexplosives Antimon abgeschieden, welches sofort an seinem Aussehen erkannt werden kann. Aber auch beim Einstampfen im Mörser ergab sich, dass es sich hier um nichtexplosives Antimon handelte. Es scheint demnach die stabile Form unter gewissen Verhältnissen direkt gebildet zu werden bei der Elektrolyse einer Lösung (die sonst die metastabile Form liefert), wenn die stabile Form bereits vorhanden ist.

83. Was nun weiter die feste Lösung des Antimonhalogensalzes in gewöhnlichem Antimon betrifft, welche im explodierten, resp. nichtexplosiven Antimon vorliegt, so ist diese als bei gewöhnlicher Temperatur übersättigt in bezug auf Antimonhalogensalz anzusehen. Überlässt man nämlich das explodierte, resp. nichtexplosive Antimon bei Zimmertemperatur sich selbst und untersucht von Zeit zu Zeit (nach Monaten, unsere Versuche in dieser Richtung erstrecken sich über drei Jahre!) das Pulver, indem man es mit Alkoholäther ausschüttelt, so ergibt sich, dass die feste Lösung fortwährend neues Antimonhalogensalz loslässt, ein Endzustand demnach, wie sich erwarten liess, nur sehr langsam erreicht wird.

[1]) Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903. Seite 61.
[2]) Compt. rend. **107**, 420 (1888).

84. Wir haben auch untersucht, ob die monotrope Umwandlung des α-Antimons in das gewöhnliche Metall von einer Volumenänderung begleitet wird. Am einfachsten wäre es gewesen, dieses auf dilatometrischem Wege festzustellen, wie wir denn auch tatsächlich versucht haben. Wird aber in einem mit Alkohol beschickten Dilatometer die Explosion eingeleitet (durch Schütteln, resp. durch den elektrischen Funken), so lässt sich (auch wenn Wasser als Dilatometerflüssigkeit benutzt wird) die entwickelte Wärme nicht schnell genug fortleiten. Infolgedessen tritt Zersetzung der Stange unter Austritt von Antimonhalogensalz ein, und bezieht sich die beobachtete Volumenänderung nicht mehr allein auf den Übergang des α-Antimons in das gewöhnliche. Wir haben deshalb auf pyknometrischem Wege erst das spezifische Gewicht (bei 20·0°) des explosiven Antimons (aus 18%iger $SbCl_3$-Lösung hergestellt) bestimmt, sodann das spezifische Gewicht desselben Materials, nachdem es durch Explodieren unter Äther, also ohne Verlust an Antimonhalogensalz, in das explodierte Antimon umgesetzt worden war.

85. Wir benutzten das früher von Ernst Cohen und Goldschmidt beschriebene Pyknometer[1]) und arbeiteten im Thermostaten bei 20·0°. So wurde gefunden (wir arbeiteten mit 10—40 g des Materials):

Für das explosive Antimon (aus 18%iger $SbCl_3$-Lösung)	$d_{20/4} = 5{\cdot}924$	Zusammensetzung: 94·83% Antimon
Für das hieraus entstandene explodierte Antimon	$d_{20/4} = 6{\cdot}094$	5·17% $SbCl_3$

Die Umwandlung des explosiven Antimons als Ganzes in das explodierte Antimon ist demnach mit einer Volumenabnahme von 0·0047 ccm pro Gramm verbunden. Würde man annehmen, dass die feste Lösung von $SbCl_3$ in Antimon ihr Volumen nicht ändert, wenn sich diese α-Modifikation in das gewöhnliche Antimon umwandelt, so würde demnach die Volumenänderung von 1 g α-Antimon beim Übergang in das gewöhnliche Antimon $\frac{0{\cdot}0047}{0{\cdot}948} = 0{\cdot}0049$ ccm betragen.

Um die Volumenänderung bestimmen zu können, welche eintritt, wenn gewöhnliches Antimon sich mit 5·17% $SbCl_3$ zu einer festen Lösung (explodiertem Antimon) vereinigt, ist die Kenntnis des spezifischen Gewichts des $SbCl_3$ nötig. Da dieser Wert bei 20·0° nicht bekannt ist, so haben wir ihn mit demselben Pyknometer bestimmt.

Nach längerm Suchen fanden wir, dass eine bei 20·0° gesättigte Lösung von $SbCl_3$ in Paraffinöl sich zu diesem Zweck eignet. Dieselbe enthält nur sehr wenig Salz. Wir bereiteten diese gesättigte Lösung

[1]) Diese Zeitschrift 50, 225 (1904).

durch fünfstündiges Schütteln des Paraffinöls mit $SbCl_3$ im Thermostaten bei 20·0° und bestimmten erst das spezifische Gewicht dieser gesättigten Lösung bei der nämlichen Temperatur. Sodann wurde frisch destilliertes geschmolzenes $SbCl_3$ in das Pyknometer gegeben und letzteres längere Zeit unter der Glocke der Luftpumpe stehen gelassen. Hierauf wurde das Pyknometer (bei 20·0°) mit dem Paraffinöl angefüllt.

In dieser Weise fanden wir:

spezifisches Gewicht von $SbCl_3$: $d_{20/4} = 3{\cdot}14$,

während Cooke[1]) dafür gefunden hat: $d_{26/4} = 3{\cdot}05$.

Das spezifische Gewicht des reinen Antimons ist von Kahlbaum, Roth und Siedler mit grösster Genauigkeit zu $d_{20/4} = 6{\cdot}6178$ ermittelt worden[2]).

Eine einfache Rechnung ergibt nun, dass, falls 5·17 g $SbCl_3$ sich mit 94·83 g gewöhnlichem Antimon zur festen Lösung umsetzen, eine Volumenzunahme von 0·58 ccm eintritt.

Wir wollen diesen Abschnitt über das spezifische Gewicht, resp. das spezifische Volumen nicht abschliessen, ohne ausdrücklich zu betonen, dass den betreffenden Zahlenwerten eine nicht zu hohe Bedeutung beizulegen ist. Wir haben ja früher (§ 19) gesehen, dass in den explosiven Stangen meist noch ein (wechselnder) geringer Betrag an mechanisch eingeschlossener Flüssigkeit vorkommt, welche das spezifische Gewicht beeinflussen kann[3]).

Rückblick.

86. Ein kurzer Rückblick vom neu gewonnenen Standpunkt aus auf das von frühern Autoren gesammelte Versuchsmaterial dürfte jetzt erwünscht sein, wobei indes der Kürze halber, nur die interessantesten Punkte hervorgehoben werden sollen.

Gore beschreibt einen Versuch, worin er fand, dass eine Lösung von $SbCl_3$ in wässeriger Salzsäure (welche bei grösserer Stromstärke

---

[1]) Proc. Americ. Acad. New Series **5**, 74 (1878).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 292 (1902).

[3]) Über weitere physikalische Konstanten, welche sich auf das explosive (resp. explodierte) Antimon beziehen, fanden wir in der Literatur nur noch eine Angabe von Curie, Ann. Chim. Phys. (7) **5**, 329 (1859), welcher beim Studium der magnetischen Eigenschaften verschiedener Körper fand, dass der Magnetisierungskoeffizient des explosiven Antimons (aus $SbCl_3$-Lösung) stark zugenommen ist, wenn die Umwandlung in gewöhnliches Antimon stattgefunden hat. Curie bemerkt noch: „Un accident a mis fin à ces expériences. L'étude de ce corps serait à reprendre et donnerait à coups sûr des résultats intéressants."

explosives Antimon liefert) bei einer Elektrolysiergeschwindigkeit von etwa 0·5 grain (= 32 mg) pro pro „square inch" (etwa 6 qcm) pro Stunde, ceteris paribus, kein explosives Antimon liefert (vgl. § 3).

Wir haben uns von der Richtigkeit dieser Angabe überzeugt, indem wir die von Gore benutzte Lösung (30 Gewichts-% $SbCl_3$) bei einer Stromdichte von etwa 5 Milliampère pro qcm elektrolysierten. Es bildet sich unter diesen Verhältnissen nichtexplosives Antimon. Die Deutung des Versuches liegt jetzt auf der Hand.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit des α-Antimons in das gewöhnliche Antimon ist bei der Temperatur, bei welcher der Versuch ausgeführt wurde (15°), grösser, als die Bildungsgeschwindigkeit des explosiven Körpers. Diese Beobachtung deckt sich vollkommen mit der Tatsache, dass gepulvertes explosives Antimon sich bei allen Temperaturen ziemlich schnell umwandelt (schneller als in Stangenform!). Die Verhältnisse sind während der langsamen Elektrolyse besonders günstig, da es sich hier um sehr fein verteiltes explosives Antimon handelt.

Die § 28 beschriebenen Versuche erklären sich durch den grossen Einfluss der Temperatur auf die Umwandlungsgeschwindigkeit des α-Antimons.

87. Der in § 4 zuerst genannte Versuch Böttgers, sowie derjenige Bertrands (§ 5) lässt sich im Anschluss an unsern in § 22 mitgeteilten Versuch erklären. Wird der salzsauren Lösung von $SbCl_3$ Chlorammonium zugesetzt (resp. Na_2CO_3, so dass sich $NaCl$ bildet), so enthalten die entstehenden Stäbe $SbCl_3$ und NH_4Cl, resp. $NaCl$ in fester Lösung. Die Explosion muss jetzt sehr schwach werden, resp. ganz ausbleiben, da bei der Umwandlung des α-Antimons nur wenig $SbCl_3$ vorhanden ist, welches vergast werden kann.

Auch der zweite, in § 4 genannte Versuch Böttgers ist jetzt leicht verständlich. Da die betreffende Stange von einer Tonzelle umgeben ist, und die Diffusion durch die Wand derselben nur langsam stattfindet, wird sich, wenn selbst im ersten Moment explosives Antimon gebildet wird, die Konzentration der die Stange umspülenden Lösung derartig abnehmen, dass nach einiger Zeit die Konzentrationsgrenze für die Bildung des explosiven Antimons erreicht ist. Dann bildet sich ferner eine Schicht von nichtexplosivem Antimon, und die fertige Stange wird nicht mehr die Erscheinung des Explodierens zeigen.

88. Die Schlussergebnisse Pfeifers und Poppers haben wir in unserer ersten und zweiten Abhandlung (§ 16 bis 52) erweitert, resp. richtig gestellt.

89. Interessant ist es, einen Augenblick bei der bereits früher (§ 7) zitierten Arbeit Jahns: „Über die Gültigkeit des Jouleschen Gesetzes für Elektrolyte", zu verweilen. In dieser Arbeit[1]) sagt Jahn: „Das ursprüngliche Ziel derselben war, für eine Untersuchung über die Explosionswärme des elektrolytisch abgeschiedenen Antimons, die Professor v. Pebal vor meiner Übersiedlung nach Graz ausgeführt hatte, eine Kontrolle zu gewinnen. Wenn auch dieses Ziel nicht erreicht wurde, so ergab sich doch der experimentelle Beweis für eine in meiner ersten Mitteilung über das Joulesche Gesetz aufgestellten Behauptung."

Geben wir diesem Gesetze die Form:

$$W = aJ^2 R,$$

wo W die in einem homogenen Leiter entwickelte Wärme angibt, R dessen Widerstand, J die Stromintensität, a das kalorische Äquivalent der Wattsekunde, so gingen die diesbezüglichen Versuche darauf hinaus, W (im Bunsenschen Eiskalorimeter) und $J^2 R$ experimentell zu ermitteln und sodann a zu berechnen.

Jahn beschreibt nun u. a. folgenden Versuch[2]): „Es wurden des weitern zwei Versuche mit konzentrierter (22 %) Antimontrichloridlösung unter Anwendung einer Anode aus gewöhnlichem Antimon ausgeführt. Bei dieser Anordnung schied sich an der Kathode explosives Antimon ab, während sich an der Anode gewöhnliches Antimon auflöste. Es hätte mithin die dem Übergange des gewöhnlichen Antimons in die explosive Modifikation entsprechende Wärmeabsorption eintreten müssen." Nun lieferte dieser Versuch (Nr. 3 bei Jahn), in welchem die Elektrolyse während 14400 Sekunden fortgesetzt wurde, folgende Daten:

$$W = 561{\cdot}70 \text{ cal.}; \qquad J^2 R \text{ pro Sekunde} = 0{\cdot}164\,23.$$

Hieraus ergibt sich:

$$a = \frac{561{\cdot}70}{14\,400} \times \frac{1}{0{\cdot}164\,23} = 0{\cdot}2375 \text{ cal.}$$

Ein zweiter, ähnlicher Versuch ergab $a = 0{\cdot}2376$.

Jahn fährt nun fort: „Es ist, wie aus den Tabellen erhellt, keine Wärmeabsorption deutlich nachweisbar, da die Werte für die Konstanten a vollkommen, sowohl mit den Resultaten der beiden ersten Versuche[3]),

---

[1]) Wied. Ann. **31**, 925 (1887). [2]) Loc. cit. S. 931.

[3]) In dem ersten Versuch wurde eine 22%ige $SbCl_3$-Lösung zwischen Elektroden von explosivem Antimon zerlegt ($a = 0{\cdot}2367$). In dem zweiten Versuch wurde eine verdünnte $SbCl_3$-Lösung zwischen Elektroden von gewöhnlichem Antimon zersetzt. Es war Jahn nicht bekannt, dass derartige Lösungen einen Körper liefern, den wir jetzt als nichtexplosives Antimon bezeichnen, und welcher eine feste Lösung von gewöhnlichem Antimon mit $SbCl_3$ ist.



als auch mit denjenigen übereinstimmen, welche für Kupfer- und Zinksulfat zwischen Elektroden aus den betreffenden Metallen erhalten wurden. Der Grund hierfür liegt ohne Zweifel in der Geringfügigkeit der fraglichen Wärmeabsorption. Es betrug bei dem Versuch Nr. 3 die mittlere Stromintensität

0·043 968 Amp.,

woraus sich unter Zugrundelegung des von F. und W. Kohlrausch bestimmten elektrochemischen Äquivalents des Silbers (1·1183 mg) die während der vier Stunden ausgeschiedene Antimonmenge zu

265·03 mg

berechnet. Da nun nach den Versuchen von v. Pebal die Explosionswärme des explosiven Antimons 21 Kalorien für 1 g Antimon beträgt, so hätten 5·5658 cal.

absorbiert werden müssen. Offenbar ist die Wärmemenge zu gering, um bei meinen Versuchen sicher nachgewiesen zu werden. Addiert man dieselbe z. B. zu der gesamten entwickelten Wärme, so erhält man

$$W = 567{\cdot}27 \text{ cal.}$$

Mithin pro Sekunde: 0·039 393 cal.,

woraus sich für a der Wert 0·2398

berechnet. Die Abweichung dieses Wertes von dem eben angegebenen (0·2375) muss für derartige Versuche als innerhalb der Fehlergrenzen liegend betrachtet werden."

Wir können uns aber heute auf einen andern Standpunkt stellen. Berechnet man den Wert der Wattsekunde aus Jahns Versuchsdaten unter Zugrundelegung folgender experimenteller Daten: elektrochemisches Äquivalent des Silbers 1·1180,

elektrochemisches Äquivalent des Antimons (bei der betreffenden Konzentration) 40·53 (nach Ernst Cohen, Collins und Strengers[1])). Umwandlungswärme des α-Antimons 19·6 cal. (siehe oben), so findet man

$$\alpha = 0{\cdot}2397,$$

während dafür von Day aus Rowlands Versuchen[2]) berechnet wurde

0·2390.

Wir müssen mithin den Bestimmungen von Jahn, welche sich auf das Antimon beziehen, grössern Wert beilegen als denjenigen, welche er an Kupfer- und Zinksalzen ausgeführt hat.

90. Ehe wir eine Zusammenstellung der Ergebnisse unserer Untersuchungen über das explosive Antimon geben, wollen wir noch einige kurze Angaben machen über einige

---

[1]) Diese Zeitschrift **50**, 291 (1904).

[2]) Physical Review **6**, 193 (1890).



Vorlesungsversuche,
welche sich ganz besonders zur Demonstration der Eigenschaften dieses merkwürdigen Körpers eignen. Man stelle sich explosive Stangen (pro Stück etwa 10 g) her durch Elektrolyse einer etwa 12 Gew.-% $SbCl_3$-Lösung in Salzsäure von etwa 1·12 spezifischem Gewicht (vgl. § 10). Diese Stangen sind sehr explosiv, da dieselben nur wenig $SbCl_3$ in fester Lösung enthalten. Nach dem Abspülen mit verdünnter Salzsäure, Alkohol und Äther trockne man dieselbe im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure.

Versuch a. Man legt eine Stange vorsichtig auf eine Glasplatte und kratzt dann leise mit einem Messer: die Explosion tritt ein, und dichte Wolken von $SbCl_3$ werden ausgestossen. Nach der Explosion ist die Stange so heiss, dass man dieselbe nicht mit der Hand berühren kann.

Versuch b. Zur Demonstrierung der Tatsache, dass die Umwandlung des α-Antimons in gewöhnliches Antimon von grosser Wärmeentwicklung begleitet ist, lässt sich noch folgender hübscher Versuch ausführen[1]). Man versilbert die Kugel eines bis 350° zeigenden Thermometers mittels einer geeigneten Versilberungsflüssigkeit[2]). Sodann wird der entstehende Silberspiegel am obern Ende mit einem Platindraht umwickelt und in eine Lösung von Kupfersulfat, welche mit Schwefelsäure angesäuert ist, eingetaucht. Man bringt nun eine Schicht von Kupfer auf das Silber (0·2 Amp.) und bringt dann das Thermometer in die $SbCl_3$-Lösung. Es bildet sich nun auf der Kupferschicht explosives Antimon, wenn man das Thermometer als Kathode in einen Stromlauf (0·3 Amp.) einschaltet. Hat die Antimonschicht eine genügende Dicke erreicht (10 bis 20 g genügen), so wird dieselbe in der oben beschriebenen Weise abgespült und getrocknet.

Man umwickelt den untern Teil des Thermometers mit Baumwolle oder Asbestpappe und leitet durch Kratzen oder Stossen die Explosion ein. Wir beobachteten in dieser Weise ein Ansteigen des Thermometers auf 320°.

Da pro Gramm des explosiven Antimons unter diesen Verhältnissen rund 20 cal. entwickelt werden, und die spezifische Wärme etwa 0·055 beträgt, so ist die Temperatur, welche theoretisch erreichbar wäre, etwa 370°.

Durch Projektion der Skala des Thermometers lässt sich dieses Ansteigen auch einem grössern Auditorium sichtbar machen.

---

[1]) Vgl. auch Gore, § 36.

[2]) Die von Scholl herrührende Vorschrift in Ostwald-Luthers Handbuch physiko-chemischer Messungen, Leipzig 1902. S. 331, gibt vorzügliche Silberspiegel.



Versuch c. Sehr demonstrativ ist auch folgender Versuch: In ein dickwandiges Glasrohr (15 cm lang, 1 cm Lumen) bringt man vorsichtig eine Stange des explosiven Materials (etwa 10 g). Sodann gibt man 5 ccm Äther in das Rohr und verschliesst dasselbe mit einem Kautschukpfropfen. Leises Schütteln genügt, um die Explosion hervorzubringen: der Pfropfen wird mit grosser Wucht fortgeschleudert.

Versuch d. Dass der Übergang des α-Antimons in das gewöhnliche Antimon und die Austreibung des betreffenden Antimonhalogensalzes zwei Vorgänge sind, welche sich voneinander trennen lassen, ergibt sich, wenn man in eine Kristallisierschale etwas Äther bringt und eine Stange explosiven Antimons darin untertaucht. Wird die Stange jetzt gekratzt, so gerät der Äther ins Sieden; ein Austreiben von $SbCl_3$ (Explosion) findet dann aber nicht statt, besonders wenn der Äther vorher gekühlt wurde, und die betreffende Stange erst einige Tage nach der Herstellung benutzt wird. Auch ist die Flüssigkeit nach dem Versuch frei von Antimontrichlorid.

Versuch e. Wird eine explosive Stange (etwa 5 g) in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Alkohol auf -80^0 gekühlt, so kann man den Stab in dieser Flüssigkeit im Mörser zu einem feinen Pulver zerreiben, ohne dass die Umwandlung des α-Antimons eintritt. Wird dieses Pulver durch Übergiessen mit Äther und Absaugen desselben an der Wasserluftpumpe getrocknet, so explodiert es bei schwacher Erhitzung auf einem Uhrglas.

Zusammenfassung und Schluss.

1. Die vorliegende Arbeit bezweckt die Erforschung der Natur des sogenannten explosiven Antimons.

2. Es wurde der Einfluss äusserer Verhältnisse (Temperatur, Zusammensetzung der Lösungen, Stromdichte) auf die Zusammensetzung der Körper, aus welchen es bei Elektrolyse entsteht, welche unter diesem Namen zusammengefasst werden, näher untersucht (§ 1—30).

3. Es wurde festgestellt, dass bei der Elektrolyse von SbF_3-, $SbCl_3$- resp. $SbBr_3$- und SbJ_3-Lösungen in den wässerigen Lösungen der korrespondierenden Halogenwasserstoffsäuren mehr Antimon zur Abscheidung kommt, als dem Faradayschen Gesetz entspricht. Das gefundene elektrochemische Äquivalent des Antimons steigt mit der Konzentration der Lösung an Antimonhalogensalz (§ 31—49). Bestimmungen des Atomgewichts des Antimons auf diesem Wege sind demnach nicht zulässig.

4. Während bei der Elektrolyse von $SbBr_3$-, resp. SbJ_3-Lösungen von allen Konzentrationen stets explosives Antimon gebildet wird, liefert

die $SbCl_3$-Lösung ceteris paribus einen solchen Körper nur im Konzentrationsintervall 10—86 % $SbCl_3$. Fällt die Konzentration der Lösung unterhalb 10 Gew.-% $SbCl_3$, so entsteht ein Körper, dem wir den Namen nichtexplosives Antimon beigelegt haben. Die SbF_3-Lösungen liefern stets reines Antimon (§ 50—51).

5. Es wurde nachgewiesen, dass die Natur des explosiven Antimons sich durch folgendes Schema darstellen lässt, wobei noch zu bemerken ist, dass das α-Antimon sich dem gewöhnlichen Antimon gegenüber wie eine monotrope Modifikation verhält (§ 82).

Vor der Explosion:
Explosives Antimon = Feste Lösung von $\left.\begin{matrix} SbCl_3 \\ SbBr_3 \\ SbJ_3 \end{matrix}\right\}$ in α-Antimon

Nach der Explosion:
Explodiertes Antimon = Feste Lösung von $\left.\begin{matrix} SbCl_3 \\ SbBr_3 \\ SbJ_3 \end{matrix}\right\}$ in gewöhnlichem Antimon

Und ferner:
Nichtexplosives Antimon = Feste Lösung von $\left.\begin{matrix} SbCl_3 \\ SbBr_3 \\ SbJ_3 \end{matrix}\right\}$ in gewöhnlichem Antimon

6. Auf Grund dieses Schemas liessen sich die Beobachtungen früherer Autoren einheitlich erklären (§§ 88—91).

Abschliessend sei bemerkt, dass, obwohl wir durch unsere Untersuchungen die Natur des explosiven Antimons aufgeklärt zu haben glauben, indem wir nachwiesen, dass das Verhalten dieses interessanten Körpers sich in verschiedene Kategorien gut erklärter Erscheinungen unterbringen lässt, wir doch nachdrücklich betonen möchten, dass die Frage: „Warum entsteht unter den beschriebenen Verhältnissen eine metastabile Form des Antimons?" von unsern Untersuchungen unberücksichtigt bleibt. Wir glauben denn auch, dass diese Frage, welcher man z. B. folgende an die Seite stellen könnte: „Warum entsteht allotroper Sauerstoff, wenn man den gewöhnlichen Sauerstoff unter bestimmten Verhältnissen der Einwirkung elektrischer Entladungen aussetzt?", im heutigen Stadium unserer Kenntnisse wohl kaum lösbar sein dürfte.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium, im März 1905.

Nachtrag zu meinen Mitteilungen: „Zur Kenntnis der Phasenregel".

Von

Rud. Wegscheider.

(Mit 3 Figuren im Text.)

In meiner ersten, die scheinbaren Ausnahmen von der Phasenregel betreffenden Mitteilung[1]) habe ich eine Darstellung der Phasenregel gegeben, der die Annahme zugrunde liegt, dass die Gleichgewichtsbedingungen zwischen zwei Phasen in der Regel die Form $f(p, T, c_1', c_2' \ldots c'_{\alpha-1}) = \varphi(p, T, c_1'', c_2'' \ldots c''_{\alpha-1})$ haben, und dass nur bei „thermodynamisch gleichen" Phasen $f = \varphi$ wird. Demgegenüber hat Herr Byk[2]) eingewendet, es sei unzulässig, die allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen mit zwei verschiedenen Funktionen f und φ zu formulieren; vielmehr stelle die Form $f(p, T, c_1', \ldots c'_{\alpha-1}) = f(p, T, c_1'' \ldots c''_{\alpha-1})$ die Gleichgewichtsbedingungen auch für beliebige „thermodynamisch verschiedene" Phasen dar. Das Auftreten dieser Form von Bedingungsgleichung sei also keine besondere Eigentümlichkeit der „thermodynamisch gleichen" Phasen. Zur Begründung dieses Einwandes führt er an, dass die f die Planckschen $\frac{\partial \Phi}{\partial M_\nu}$ seien, dass die Φ in jeder Phase des Systems dieselbe analytische Form haben, und dass dasselbe daher auch für die Differentialquotienten gelte. Diese Überlegungen bilden nur dann einen Einwand gegen meine Darstellung, wenn die $\frac{\partial \Phi}{\partial M_\nu}$ für zwei Phasen nicht nur gleiche analytische Form, sondern auch durchaus gleiche Konstanten haben, und zwar dann, wenn sie als Funktionen der von mir gewählten unabhängigen Veränderlichen dargestellt sind, nicht als Funktionen irgend welcher anderer Veränderlichen. Über diese beiden Punkte hat sich Herr Byk nicht oder mindestens nicht klar ausgesprochen; ich habe daher seinen Einwand zurückgewiesen[3]).

---

[1]) Diese Zeitschr. **43**, 93 (1903).
[2]) Diese Zeitschr. **49**, 234 (1904).
[3]) Diese Zeitschr. **50**, 357 (1904).

Nichtsdestoweniger muss ich meinen Standpunkt teilweise abändern, und zwar infolge einer brieflichen Mitteilung, die Herr Prof. M. Planck, veranlasst durch eine Unterredung mit Herrn Byk, mir zu machen die Güte hatte. Nach Herrn Planck sind die $\frac{\partial \Phi}{\partial M_\nu}$ zweier Phasen allerdings nicht allgemein, wohl aber dann identische Funktionen (auch in bezug auf die Konstanten), wenn für beide Phasen dieselbe Zustandsgleichung (mit denselben Konstanten) gilt, und wenn ausserdem die Zustände der Phasen durch die gewählten unabhängigen Veränderlichen eindeutig bestimmt sind. Die Annahme derselben Zustandsgleichung für zwei Phasen ist nach Herrn Planck notwendig, wenn sie in einem „kritischen" Zustand identisch werden. Als Beispiele von Phasen, deren Zustand durch die Veränderlichen eindeutig bestimmt wird, führte Herr Planck an: 1. bei einem unabhängigen Bestandteil Flüssigkeit und Dampf, wenn man p und v (aber nicht, wenn man p und T) als unabhängige Veränderliche wählt; 2. bei zwei Bestandteilen die zwei flüssigen Phasen, welche bei begrenzt ineinander löslichen Flüssigkeiten möglich sind, wenn man p, T und je eine Gehaltsangabe als Veränderliche wählt. Inwieweit meine frühern Darlegungen durch diesen Einwand betroffen werden, soll im folgenden besprochen werden. Vorauszuschicken ist, dass ich immer p und T als Veränderliche benutzt habe und ausserdem Konzentrationen, und zwar für jede Phase um eine weniger, als es unabhängige Bestandteile gibt.

1. Systeme mit einem unabhängigen Bestandteil.

Nach dem eben Gesagten sind im vorliegenden Fall die von mir benutzten unabhängigen Veränderlichen p und T. Ich befinde mich daher in Übereinstimmung mit Herrn Planck, wenn ich die $\frac{\partial \Phi}{\partial M}$ zweier Phasen als verschiedene Funktionen dieser Veränderlichen betrachtet habe. Denn zwei Phasen sind bei gleichem p und T verschieden, daher ihre Zustände durch die Veränderlichen nicht eindeutig bestimmt.

Es ist leicht einzusehen, dass diese Verschiedenheit mit dem Bestehen derselben Zustandsgleichung für die zwei Phasen[1]) wohl verein-

[1]) Man kann unter allen Umständen für zwei (oder mehrere) ganz beliebige Phasen, die gar keine innere Gemeinschaft haben, eine einzige Zustandsgleichung aufstellen. Ist für eine Phase $v' = f'(p, T)$, für die zweite $v'' = f''(p, T)$, so gilt die Gleichung $[v - f'(p, T)]\,[v - f''(p, T)] = 0$ für beide Phasen. Die Besonderheiten der van der Waalsschen und ähnlicher Zustandsgleichungen beruhen auf ihrer Form und der Anzahl ihrer Konstanten.



bar ist. Eine für mehrere Phasen gültige Zustandsgleichung muss unter allen Umständen mit den Eigenschaften der einzelnen Phasen verträglich sein. Da $\frac{\partial \Phi}{\partial M} = s - \frac{u + pv}{T}$, wo s, u, v die auf die Masseneinheit bezüglichen Werte von Entropie, innerer Energie und Volumen sind, kommen hier als Eigenschaften s, u und v in Betracht. Nun sind alle Eigenschaften (daher auch s, u, v) für eine bestimmte Phase stetige und eindeutige Funktionen von p und T. Ferner sind erfahrungsgemäss die u, v und s zweier verschiedener Phasen bei gleichem p und T im allgemeinen verschieden[1]). Daher sind die s, u und v zweier verschiedener Phasen notwendig verschiedene Funktionen von p und T. Eine mehrere Phasen umfassende Zustandsgleichung muss dann für s, u, v mehrdeutig sein; sie muss aber auch so beschaffen sein, dass aus ihr die s, u, v verschiedener Phasen als verschiedene, eindeutige Funktionen von p und T dargestellt werden können.

Da nun $\frac{\partial \Phi}{\partial M}$ für eine bestimmte Phase in der angegebenen Weise aus den eindeutig bestimmten u, v, s dieser Phase zu bilden ist, so muss es für diese Phase durch p und T notwendig eindeutig bestimmt sein. Infolgedessen müssen die $\frac{\partial \Phi}{\partial M}$ zweier Phasen notwendig verschiedene Funktionen von p und T sein. Wären sie gleiche Funktionen von p und T, so müssten wegen der Eindeutigkeit beide Phasen für jedes p und T gleiches $\frac{\partial \Phi}{\partial M}$ haben, also bei jedem p und T im Gleichgewicht stehen, was der Erfahrung widerspricht. Natürlich gibt es aber eine mehrdeutige Funktion $f\left(\frac{\partial \Phi}{\partial M}, p, T\right) = 0$, welche für beide Phasen gültig ist, und aus der die $\frac{\partial \Phi}{\partial M}$ beider Phasen als eindeutige Funktionen von p und T abgeleitet werden können.

Die vorstehende Betrachtung gilt für alle bei einem Bestandteil möglichen Phasenpaare, also für gasförmig—flüssig, gasförmig—fest, flüssig—fest und fest—fest (Polymorphie mit Ausschluss der enantiomorphen Formen). Ich will sie noch an der Hand der van der Waals-

[1]) Das gilt wenigstens innerhalb des experimentell realisierbaren Gebietes, und nur dieses hat hier Interesse. Ungültig ist der Satz für rechts- und linksdrehendes $NaClO_3$ und dergl. Diese Fälle von Enantiomorphie dürfen daher im folgenden nicht unter dem Namen „verschiedene Phasen" miteinbegriffen werden. Dagegen wird das folgende nicht dadurch eingeschränkt, dass nach Tammann (Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig, Barth 1903, S. 117 u. a.) einzelne (aber nicht alle) Eigenschaften zweier Phasen für singuläre p-, T-Werte identisch werden können.

schen Zustandsgleichung erläutern. Obwohl diese Gleichung für das Volumen dreideutig ist, ist doch das Volumen einer bestimmten Phase eine eindeutig bestimmte Funktion von p und T. Die Gleichung hat nämlich drei Lösungen von der Form:

$$v_1 = \alpha - 2\sqrt{\beta}.\cos\gamma, \qquad v_2 = \alpha + 2\sqrt{\beta}.\cos(\gamma - 60^0),$$
$$v_3 = \alpha + 2\sqrt{\beta}.\cos(\gamma + 60^0),$$

wo α, β, γ eindeutig bestimmte Funktionen der Konstanten der Zustandsgleichung, sowie von p und T sind, und die Quadratwurzeln mit positivem Zeichen zu nehmen sind[1]). Jeder dieser drei Ausdrücke für v gehört zu einem bestimmten Zustand des Stoffes (entweder zum gasförmigen oder zum flüssigen oder zum dritten nicht realisierbaren Zustand der van der Waalsschen Gleichung). Es sind also die v zweier verschiedener Phasen trotz der gemeinsamen Zustandsgleichung verschiedene, durch p und T eindeutig bestimmte Funktionen dieser Veränderlichen. Da die van der Waalssche Gleichung drei Zustände umfasst, die sich auch durch u und s unterscheiden müssen, wird für u und s ähnliches gelten müssen.

Die Verschiedenheit der $\frac{\partial \Phi}{\partial M}$ zweier Phasen lässt sich in folgender Weise graphisch darstellen. Es sei p_0 der zur Temperatur T gehörige Gleichgewichtsdruck, u_0' und u_0'' die zugehörigen spezifischen innern Energien von Dampf und Flüssigkeit, v_0' und v_0'' die spezifischen Volumina. Es soll zunächst die Entropieänderung berechnet werden, welche beim Übergang der Flüssigkeit vom Druck p und der Temperatur T in Dampf von gleichem Druck und Temperatur eintritt. Zu diesem Zweck seien folgende Operationen ausgeführt: 1. Die Flüssigkeit werde umkehrbar und isotherm vom Druck p auf den Druck p_0 gebracht. 2. Die Flüssigkeit werde unter dem Druck p_0 isotherm und umkehrbar verdampft. 3. Der Dampf werde umkehrbar und isotherm vom Druck p_0 auf den Druck p gebracht. Die Zunahmen der innern Energien bei diesen drei Vorgängen werden ausgedrückt durch $u_0'' - u''$, $u_0' - u_0''$, $u' - u_0'$. Ferner werden die Arbeiten geleistet $\int_p^{p_0} p\,dv''$, $p_0(v_0' - v_0'')$, $\int_{p_0}^{p} p\,dv'$. Die nötigen Wärmezufuhren sind die Summen aus Zunahme der innern Energie und geleisteter Arbeit. Somit ist:

$$s' = s'' + \frac{1}{T}\left(- u'' + u' + \int_p^{p_0} p\,dv'' + p_0(v_0' - v_0'') + \int_{p_0}^{p} p\,dv'\right).$$

[1]) Beim kritischen Punkt ist $\beta = 0$.

Daraus folgt:

$$\frac{\partial \Phi'}{\partial M'} - \frac{\partial \Phi''}{\partial M''} = s' - s'' - \frac{(u' - u'') + p(v' - v'')}{T} =$$

$$= \frac{1}{T}\left(\int_p^{p_0} p\,dv'' + p_0(v_0' - v_0'') - p(v' - v'') + \int_{p_0}^{p} p\,dv'\right).$$

In der nebenstehenden Fig. 1 wird der Ausdruck in der Klammer durch die negativ genommene Fläche $ABCD$ dargestellt. Dass der Wert für das gezeichnete p negativ ist, entspricht dem Umstand, dass für $p > p_0$ nur die Flüssigkeit stabil ist. Für $p = p_0$ verschwindet die Klammer, wie es sein muss.

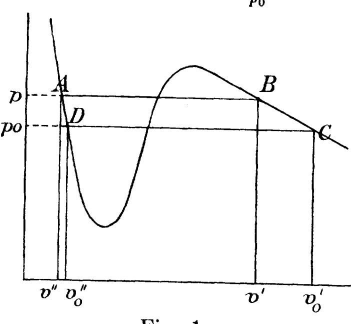


Fig. 1.

Hieraus geht klar hervor, dass $\frac{\partial \Phi'}{\partial M'}$ und $\frac{\partial \Phi''}{\partial M''}$ bei gleichem p und T im allgemeinen entgegen der Angabe von Byk verschieden sind, und nur beim Gleichgewicht identisch werden.

Auf die Frage, wie sich die Sache bei Wahl anderer Veränderlicher verhält, brauche ich nicht einzugehen, weil ich immer p und T als unabhängige Veränderliche benutzt habe.

2. Systeme mit mehrern unabhängigen Bestandteilen.

Hier ist von der Definitionsgleichung $\Phi = S - \frac{U + pV}{T}$ auszugehen. Für eine bestimmte Phase sind S, U, V und daher auch Φ eindeutig bestimmte Funktionen von p, T und α Massen, wenn α die Zahl der unabhängigen Bestandteile ist. Daher sind auch die $\frac{\partial \Phi}{\partial M}$ eindeutig bestimmte Funktionen dieser Veränderlichen. Da aber die $\frac{\partial \Phi}{\partial M}$ homogene Funktionen nullten Grades der Massen sind, können in ihnen die Massen als Veränderliche durch die Konzentrationen ersetzt und dabei eine Konzentration eliminiert werden, da sie durch die übrigen Veränderlichen eindeutig bestimmt ist. Bei dieser Umformung bleiben die $\frac{\partial \Phi}{\partial M}$ notwendig eindeutige Funktionen auch hinsichtlich der neuen Veränderlichen $(p, T, c_1, c_2 \ldots c_{\alpha-1})$. Das geht übrigens auch aus der einfachen Überlegung hervor, dass der thermodynamische Zustand einer bestimmten Phase durch die erwähnten Veränderlichen eindeutig be-

stimmt sein muss, und dass auch die $\frac{\partial \Phi}{\partial M}$ zu den den thermodynamischen Zustand charakterisierenden Grössen gehören.

Während bezüglich der Eindeutigkeit der $\frac{\partial \Phi}{\partial M}$ einer bestimmten Phase kein Unterschied zwischen Systemen mit einer und mehrern unabhängigen Veränderlichen besteht, sind für die Behandlung der Frage, ob die $\frac{\partial \Phi}{\partial M_\nu}$ zweier Phasen bei mehrern Bestandteilen verschiedene Funktionen der unabhängigen Veränderlichen $p, T, c_1, c_2 \ldots c_{\alpha-1}$ sind, zwei Fälle zu unterscheiden.

1. Die zwei Phasen bleiben **verschieden,** wenn die Konzentrationen aller Bestandteile, mit Ausnahme desjenigen mit dem Index ν, Null werden.

Dann gilt folgendes: Es sei $\frac{\partial \Phi}{\partial M_\nu}$ als Funktion von p, T und den Konzentrationen der übrigen Bestandteile, mit Ausnahme desjenigen mit dem Index ν, dargestellt (bzw. es sei der Index ν mit dem Index α identisch). Die $\frac{\partial \Phi}{\partial M_\nu}$ der zwei Phasen müssen stetig in die $\frac{\partial \Phi}{\partial M}$ eines Systems mit einem Bestandteil übergehen, wenn alle Konzentrationen mit Ausnahme von c_ν unter stetiger Änderung der Beschaffenheit der Phasen stetig bis Null abnehmen. Da nun bei einem Bestandteil die beiden $\frac{\partial \Phi}{\partial M}$ verschiedene Funktionen von p und T sind, so müssen auch die beiden $\frac{\partial \Phi}{\partial M_\nu}$ verschiedene Funktionen der unabhängigen Veränderlichen sein, und zwar mindestens für einen endlichen, von Null beginnenden Bereich[1]) der c-Werte der hinzukommenden Bestandteile. Denn wären sie es nicht, so müssten die $\frac{\partial \Phi}{\partial M_\nu}$ der zwei Phasen wegen ihrer Eindeutigkeit allgemein (nicht bloss beim Gleichgewicht) für gleiche p, T und Konzentrationen schon bei den kleinsten angebbaren Werten der unabhängig veränderlichen Konzentrationen gleich werden; dann wäre aber ein stetiger Übergang zu den verschiedenen Werten der $\frac{\partial \Phi}{\partial M}$ bei einem Bestandteil nicht möglich.

Es muss noch die Natur der erwähnten Einschränkung betrachtet werden. Wenn für grössere Werte der unabhängig veränderlichen Konzentrationen die $\frac{\partial \Phi}{\partial M_\nu}$ zweier Phasen identische Funktionen der Ver-

---

[1]) Den Hinweis auf diese Einschränkung verdanke ich einem Gespräch mit meinem Kollegen Prof. W. Wirtinger.

änderlichen werden, so heisst das, dass sie in beiden Phasen den gleichen Wert haben, sobald diese Phasen gleichen Druck, gleiche Temperatur und gleiche Zusammensetzung haben. Die zwei Phasen würden also in dem betrachteten Bereich hinsichtlich des Bestandteils ν im Gleichgewicht stehen, sobald sie gleiche Temperatur, gleichen Druck und gleiche Zusammensetzung haben, und dieses Gleichgewicht würde auch (innerhalb des betrachteten Bereiches) durch endliche, für beide Phasen gleiche Änderungen dieser Variablen nicht gestört werden. Eine solche Erscheinung ist an verschiedenen Phasen nie beobachtet worden. Dass sie nicht in Betracht kommt, zeigt sich auch, wenn man nur Temperatur- und Druckänderungen ohne Änderung der Konzentrationen in Betracht zieht. Denn dann kann das Zweiphasensystem als System mit einem Bestandteil betrachtet werden. In diesem Falle können sich aber erfahrungsgemäss zwei Phasen, deren Gleichgewicht durch gleiche Temperatur- und Druckänderungen nicht gestört wird, nur durch Eigenschaften unterscheiden, die für die Thermodynamik nicht in Betracht kommen.

Daher kann man allgemein sagen: Die $\frac{\partial \Phi}{\partial M_\nu}$ zweier verschiedener Phasen sind verschiedene Funktionen der gewählten Veränderlichen für alle Phasenpaare, die stetig in verschiedene Phasen eines einzigen unabhängigen Bestandteils übergehen können, wenn die Konzentrationen aller Bestandteile mit Ausnahme desjenigen mit dem Index ν stetig bis Null vermindert werden. Bei dieser stetigen Änderung, die durch stabile oder labile Zustände hindurchführen kann, ist eine Änderung der Formart oder eine polymorphe Umwandlung ausgeschlossen. Daher gilt für Systeme mit beliebig vielen unabhängigen Bestandteilen allgemein der Satz:

Die $\frac{\partial \Phi}{\partial M_\nu}$ zweier Phasen sind verschiedene Funktionen der unabhängigen Veränderlichen $p, T, c_1, c_2 \dots c_{\alpha-1}$ für die Systeme gasförmig—flüssig, gasförmig—fest, flüssig—fest und fest—fest (im Falle der Polymorphie).

2. Die zwei Phasen werden **identisch**, wenn die Konzentrationen aller Bestandteile, mit Ausnahme desjenigen mit dem Index ν, Null werden.

Dieser Fall liegt wahrscheinlich vor bei zwei flüssigen Phasen (beschränkt ineinander löslichen Flüssigkeiten) oder bei zwei festen Phasen von gleicher Kristallform (Isomorphie mit beschränkter Mischbarkeit; ob dieser Fall wirklich vorkommt ist übrigens zweifelhaft[1]).)

[1]) Vgl. Groth, Einleitung in die chemische Krystallographie, S. 62. Leipzig, W. Engelmann 1904.

Zunächst will ich die durch das Wort „wahrscheinlich“ gemachte Einschränkung begründen. Betrachtet man etwa die zwei flüssigen Phasen des Systems Äther—Wasser bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck, so ist mir keine Widerlegung der Annahme bekannt, dass beispielsweise der wasserhaltige Äther, wenn man ihm unbegrenzt Wasser zuführen könnte, ohne dass Zerfall in zwei Schichten eintritt (oder mit andern Worten, wenn man ihn mit Wasser unbegrenzt übersättigen könnte), schliesslich in ein Wasser mit unendlich kleinem Äthergehalt übergehen könnte, welches von gewöhnlichem Wasser verschieden und nur wegen seiner Labilität nicht darstellbar ist. Es würde sich also gewissermassen um Polymorphie der Flüssigkeiten[1]) handeln, eine Annahme, die zwar mit den kinetischen Vorstellungen wohl nur durch die Annahme, dass die Verschiedenheit auf verschiedener Beschaffenheit der Wassermolekeln selbst (also einer Art Isomerie) beruht, zu vereinbaren, aber mit der Thermodynamik durchaus verträglich ist.

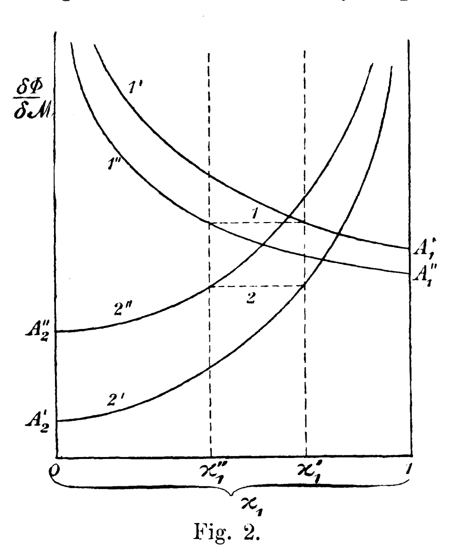


Fig. 2.

Unter dieser Annahme würden die tatsächlichen Verhältnisse bei zwei flüssigen Phasen mit zwei Bestandteilen für ein gegebenes p und T durch die nebenstehende Zeichnung (Fig. 2) dargestellt werden. Als Abszissen sind die Molenbrüche ($\varkappa_1$) des Bestandteils 1 (von 0 bis 1) aufgetragen. Die Kurven geben die Abhängigkeit der vier $\frac{\partial \Phi}{\partial M}$ von $\varkappa_1$ an; die mit 1′ bezeichnete und in A_1' endende Kurve bezieht sich auf $\frac{\partial \Phi'}{\partial M_1'}$ usw. A_1' entspricht der stabilen Form des reinen Bestandteils 1, A_2'' der stabilen Form des reinen Bestandteils 2, da bei ungleichen $\frac{\partial \Phi}{\partial M}$ der betreffende Bestandteil zu den Stellen mit höhern $\frac{\partial \Phi}{\partial M}$-Werten wandert. Ein Gleichgewicht zwischen zwei Phasen ist möglich, wenn es zwei (in der Figur eingezeichnete) Konzentrationen $\varkappa_1'$ und $\varkappa_1''$ gibt, für welche

[1]) Vgl. dazu die Beobachtungen von Schaum und Schönbeck und deren Deutung durch die Autoren (Drud. Ann. **8**, 662. 1902).

die zugehörigen Werte der Ordinaten der Kurven 1′ und 1″, ferner der Kurven 2′ und 2″ einander gleich sind. Die Gleichgewichtswerte der $\frac{\partial \Phi}{\partial M}$ der beiden Bestandteile sind durch die gestrichelten, mit 1 und 2 bezeichneten Parallelen zur Abszissenachse angedeutet. Zwischen $\varkappa_1'$ und $\varkappa_1''$ bestehen dann im Gleichgewicht zwei Phasen, für kleinere $\varkappa_1$-Werte nur die Phase ″, für grössere nur die Phase ′.

Ganz dieselbe Darstellung kann auch auf isodimorphe Kristalle mit begrenzter Mischungsreihe angewendet werden, und ist bei diesen wohl die einzig mögliche, weil feststeht, dass die Endglieder in zwei Formen auftreten können.

Die Darstellung des kritischen Zustandes erfordert dann mindestens, dass die Verschiedenheit der beiden $\frac{\partial \Phi}{\partial M}$ eines Bestandteils in den zwei Phasen ausserhalb bestimmter Grenzwerte von p und T verschwindet; denn hierdurch wird ein Zweiphasengleichgewicht unmöglich. Für eine Lösung von bestimmter Zusammensetzung und bestimmtem Druck müsste also die Abhängigkeit des $\frac{\partial \Phi}{\partial M}$ eines Bestandteils von der Temperatur durch eine Funktion dargestellt werden, die innerhalb gewisser Temperaturintervalle hinsichtlich der physikalisch möglichen Werte eindeutig ist, in einem andern Temperaturintervall aber für jede Temperatur mindestens zwei $\frac{\partial \Phi}{\partial M}$-Werte liefert, gerade so wie es beim Volumen nach der Gleichung von van der Waals der Fall ist.

Es scheint also dieser Auffassung der koexistierenden Flüssigkeitsphasen im wesentlichen nur das Bedenken entgegenzustehen, dass Dimorphie bei Flüssigkeiten nicht oder nicht sicher bekannt ist. Aber dieses Bedenken ist nicht ausschlaggebend, weil ja über die Umwandlungsgeschwindigkeit dimorpher Flüssigkeiten von vornherein nichts begründetes ausgesagt werden kann.

In der Tat wird die hier entwickelte Auffassung stillschweigend benutzt, allerdings nur in dem engen Bereich der verdünnten Lösungen. Wenn man für die Volumina die Ausdrücke $V' = n_1'v_1' + n_2'v_2'$ und $V'' = n_1''v_1'' + n_2''v_2''$ gebraucht, so sind v_1' und v_1'', sowie v_2' und v_2'' für die zwei flüssigen Phasen erfahrungsgemäss verschieden. Diese v (und die analogen u) können innerhalb der Grenzen, für welche sie gelten, bei der Darstellung der $\frac{\partial \Phi}{\partial M}$ durch empirische Funktionen benutzt werden. Man bekommt dann die $\frac{\partial \Phi}{\partial M}$ zweier flüssiger Phasen als verschiedene Funktionen, die sich jedenfalls durch die Konstanten

und vielleicht auch durch die Form der Abhängigkeit von p und T unterscheiden.

Die Annahme, dass zwei flüssige Phasen identisch werden, wenn alle Bestandteile bis auf einen verschwinden, dürfte also nicht notwendig sein; sie ist aber jedenfalls die einfachere. Macht man sie, so ist mit der Stetigkeit des Überganges von Lösungen zu reinen Stoffen noch immer die Annahme vereinbar, dass durch Hinzutritt weiterer Bestandteile M_ν aus einer flüssigen Phase zwei von gleicher Zusammensetzung entstehen, deren $\frac{\partial \Phi}{\partial M_\nu}$ verschiedene Funktionen der Veränderlichen sind. Bei dieser Annahme würde die frühere Figur gültig bleiben; nun würden A_1' und A_1'', ferner A_2' mit A_2'' zusammenfallen, im übrigen aber die Kurven 1′ und 1″, sowie 2′ und 2″ verschieden bleiben. Auch diese Annahme ist, soweit ich es übersehe, möglich; sie wäre auch auf isomorphe (nicht isodimorphe) Mischkristalle mit beschränkter Mischbarkeit anwendbar, wenn es solche gibt.

Am einfachsten und plausibelsten ist aber die Annahme, dass in zwei koexistierenden flüssigen Phasen die $\frac{\partial \Phi}{\partial M_\nu}$ identische Funktionen der gewählten Veränderlichen sind. Hierdurch wird die Annahme gänzlich vermieden, dass flüssige Phasen unter gleichen Bedingungen in zwei verschiedenen Modifikationen existieren können, und ausserdem lässt sich (nach der brieflichen Mitteilung des Herrn Prof. Planck) der kritische Zustand einfach darstellen. Zwei verschiedene Phasen können dann nur auftreten, wenn bei gleicher Temperatur und gleichem Druck, aber verschiedenen Konzentrationen gleiche $\frac{\partial \Phi}{\partial M_\nu}$-Werte möglich sind.

Fig. 3.

Für gegebenes p und T lässt sich bei zwei Bestandteilen der Verlauf der $\frac{\partial \Phi}{\partial M}$ durch nebenstehende Fig. 3[1]) darstellen. Die Kurvenstücke

[1]) Vgl. die dazugehörigen Partialdampfdrucke bei Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2^2, 690.

C_1D_1 und C_2D_2 entsprechen dann nicht realisierbaren Zuständen, die Stücke A_1C_1 und A_2C_2 der am Bestandteil 1 ärmern Phase, die Stücke B_1D_1 und B_2D_2 der an 1 reichern Phase. Soweit diese Stücke zwischen den Abszissen $\varkappa_1'$ und $\varkappa_1''$ liegen, beziehen sie sich auf labile, aber realisierbare Zustände. $\varkappa_1'$ und $\varkappa_1''$ sind die Konzentrationen der beiden beim Gleichgewicht koexistierenden Phasen. Denn dieses Gleichgewicht ist durch die zwei Abszissen bestimmt, für die sowohl die Ordinaten der 1-Kurve, als auch die der 2-Kurve untereinander gleich werden.

Den eben gegebenen Darlegungen entsprechend, erkenne ich an, dass der (in seiner Allgemeinheit unrichtige) Einwand von Byk gegen meine frühere Darstellung für einen kleinen Teil der möglichen Phasenpaare, nämlich für flüssig—flüssig (und eventuell für fest—fest, falls bei wahrer Isomorphie[1]) beschränkte Mischbarkeit existiert) berechtigt ist, wenn man die zur Zeit wahrscheinlichste Auffassung annimmt. Allerdings kann ich mir keine Schuld beimessen, dass ich dies nicht auf Grund der Bykschen Veröffentlichung erkannt habe. Denn Herr Byk hat seine Behauptung weder mit den nötigen Einschränkungen aufgestellt, noch zureichend begründet. Ich möchte aber doch behufs Vermeidung von etwaigen Missverständnissen ausdrücklich betonen, dass ich bei meiner Kritik der Bykschen Polemik durchaus nicht die Absicht hatte, die wissenschaftliche Qualifikation des Herrn Byk herabzusetzen.

3. Ergänzung meiner Behandlung der thermodynamisch gleichen Phasen.

Aus den vorstehenden Ausführungen ergibt sich, dass meine Darlegungen über thermodynamisch gleiche Phasen[2]) für den Fall koexistierender flüssiger (und eventuell isomorpher fester) Phasen einer Ergänzung bedürfen. Zu diesem Zwecke sind die zwei Absätze von S. 95, Zeile 16 von unten, bis S. 96, Zeile 7 von oben, durch das Folgende zu ersetzen.

„Zwischen zwei thermodynamisch gleichen Phasen hat man daher α Gleichgewichtsbedingungen von der Form $f(p, T, c_1' \ldots c'_{\alpha-1}) = f(p, T, c_1'' \ldots c''_{\alpha-1})$. **Eine Lösung** dieser Gleichungen ist jedenfalls gegeben durch $c_1' = c_1''$, $c_2' = c_2''$, $\ldots c'_{\alpha-1} = c''_{\alpha-1}$. Thermodynamisch gleiche Phasen, für die beim Gleichgewicht die Konzentrationen iden-

[1]) Nicht Isodimorphie.

[2]) Diese Zeitschr. **43,** 95 (1903).

tisch werden, will ich thermodynamisch gleiche Phasen im engern Sinne nennen. In diesem Falle werden alle α Bedingungsgleichungen durch die angeführten Lösungen befriedigt; es machen also jene Werte der $\alpha - 1$ Zusammensetzungsvariablen der Phase", welche $\alpha - 1$ Gleichungen befriedigen, zugleich die letzte Gleichung zu einer Identität. Wenn man also die Veränderlichen der Phase'' eliminiert, so verschwinden bei thermodynamisch gleichen Phasen im engern Sinn nicht $\alpha - 1$, sondern α Gleichungen. Hierdurch ist die Zahl der Veränderlichen wieder auf $(\beta - 1)(\alpha - 1) + 2$, die Zahl der Gleichungen dagegen auf $\alpha(\beta - 1) - \alpha$ reduziert. Ist die Zahl der nicht im engern Sinn thermodynamisch gleichen Phase β', so kann man in dieser Weise die Veränderlichen von $\beta - \beta'$ Phasen wegschaffen, wodurch $\beta'(\alpha - 1) + 2$ Veränderliche und $\alpha(\beta' - 1)$ Gleichungen übrig bleiben. Hieraus ergibt sich für die Phasenregel wie gewöhnlich $\beta' \leqq \alpha + 2$. Entsprechend der Bemerkung von Nernst bleibt also die Phasenregel gültig, wenn man Phasen, welche nach der von mir gegebenen Definition als thermodynamisch gleiche im engern Sinn zu bezeichnen sind, als eine Phase zählt.

Die Zahl der koexistierenden thermodynamisch gleichen Phasen im engern Sinn wird von der Thermodynamik völlig unbestimmt gelassen. Es ist daher zulässig, eine durchaus einheitliche Phase als ein Aggregat beliebig vieler thermodynamisch gleicher Phasen im engern Sinn zu betrachten.

Im allgemeinen sind aber auch noch **andere Lösungen** des Gleichungssystems $f_1' = f_1''$, $f_2' = f_2''$, ... $f_\alpha' = f_\alpha''$ möglich, und zwar dann, wenn mindestens zwei der f so beschaffen sind, dass die Gleichung $f(p, T, c_1, c_2, \ldots, c_{\alpha-1}) = A$ für gegebene Werte von p, T und A durch zwei oder mehrere Systeme von reellen und positiven Werten der darin vorkommenden c befriedigt wird[1]), und wenn diese Wertsysteme mit den übrigen Gleichungen verträglich sind[2]). Sind diese Wertsysteme etwa für f_1 gegeben durch $c_1 = a_1$, $c_2 = a_2$, ..., $c_{\alpha-1} = a_{\alpha-1}$, ferner durch $c_1 = b_1$, ..., $c_{\alpha-1} = b_{\alpha-1}$, so wird die Gleichgewichtsbedingung $f_1' = f_1''$, auch befriedigt durch $c_1' = a_1$, $c_1'' = b_1$ usw.

---

[1]) Können $\alpha - 1$ Gleichgewichtsbedingungen nur durch Gleichheit der Konzentrationen befriedigt werden, so ist die Mehrdeutigkeit der α^{ten} belanglos. Denn in jedem f_ν muss das zugehörige c_ν vorkommen.

[2]) Das kann z. B. in der Weise eintreten, dass die durch einige der Gleichungen mehrdeutig bestimmten c in den andern nicht vorkommen. In den wirklich vorkommenden Fällen werden wohl alle f so beschaffen sein, dass die c durch sie nicht eindeutig bestimmt werden.

Dann können Gleichgewichte bestehen bei verschiedenen Konzentrationen der unabhängigen Bestandteile in den beiden koexistierenden Phasen. Thermodynamisch gleiche Phasen, welche miteinander bei gleichen p und T im Gleichgewicht stehen, ohne dass alle Konzentrationen in ihnen gleiche Werte haben, will ich thermodynamisch gleiche Phasen im weitern Sinne nennen. Solche Phasenpaare verhalten sich der Phasenregel gegenüber gerade so, wie thermodynamisch verschiedene Phasenpaare. Man braucht wieder $\alpha - 1$ Gleichgewichtsbedingungen, um die c'' durch c', ferner durch p und T auszudrücken. Die letzte Gleichgewichtsbedingung zwischen diesen beiden Phasen geht dann in der Regel nicht in eine Identität über. Denn sobald eines der c'' von c' verschieden ist [z. B. $c_1'' = \varphi(p, T, c_1', c_2' \ldots)$], nimmt die Gleichung $f_\alpha' = f_\alpha''$ die Form an $f_\alpha(p, T, c_1', c_2', \ldots, c_{\alpha-1}') = f_\alpha(p, T, \varphi_1 [p, T, c_1', c_2', \ldots], \varphi_2 [p, T, c_1, c_2' \ldots] \ldots)$, wo mindestens ein φ_1 von dem betreffenden c_1' verschieden ist. Wenn nun diese Gleichung keine Identität ist, so verschwinden durch Elimination der $c_1'', c_2'', \ldots, c''_{\alpha-1}$ nur $\alpha - 1$ Bedingungsgleichungen, gerade so wie bei thermodynamisch verschiedenen Phasen.

In besondern Fällen kann allerdings die letzterwähnte Gleichung eine Identität werden[1]), obwohl f_α von den andern f verschieden ist. Dann verschwinden durch die erwähnte Elimination α Bedingungsgleichungen, und die Zahl der Freiheiten wird um eine grösser. Auch hierin liegt keine Abweichung von dem Verhalten thermodynamisch verschiedener Phasen. Denn auch bei letztern ist es mathematisch denkbar, dass bei besondern Werten der Konstanten nicht alle von der Thermodynamik gelieferten Gleichgewichtsbedingungen voneinander unabhängige Gleichungen im algebraischen Sinne sind, und zwar nicht bloss hinsichtlich der Gleichgewichtsbedingungen desselben Phasenpaares, sondern auch verschiedener Phasenpaare. Einen besonders einfachen Fall der letztern Art habe ich bereits hervorgehoben[2]). Beobachtet sind derartige Fälle weder bei thermodynamisch verschiedenen, noch bei thermodynamisch gleichen Phasen im weitern Sinn."

Die vorstehende Abänderung des zweiten Kapitels meiner ersten Mitteilung: „Zur Kenntnis der Phasenregel", bedingt, dass in ihrem vierten Kapitel und im zweiten Satz des zweiten Absatzes der Zusammenfassung die Bezeichnung „thermodynamisch gleiche Phasen" überall durch „thermodynamisch gleiche Phasen im engern Sinn" zu ersetzen ist.

[1]) Den Hinweis auf diese Möglichkeit und ihre mathematischen Kriterien verdanke ich ebenfalls meinem Kollegen Prof. W. Wirtinger.

[2]) Diese Zeitschr. **43,** 96 (1903).

Im Falle zweier flüssiger Phasen mit zwei Bestandteilen würde die zuletzt erwähnte mathematisch mögliche Abweichung von der Phasenregel bei gegebenem p und T folgende Gestalt annehmen. Man hat zwei Bedingungsgleichungen. Die erste liefert die Konzentration der zweiten Phase als Funktion der ersten. Macht nun diese Funktion die zweite Gleichgewichtsbedingung zu einer Identität, so gibt es innerhalb eines gewissen Bereiches unendlich viele Wertpaare c_1' und c_1'', bei denen Gleichgewicht herrscht. Die Bedingung für diesen Fall ist:

$$\frac{d f_1(c')}{dc'} \cdot \frac{d f_2(c'')}{dc''} = \frac{d f_1(c'')}{dc''} \cdot \frac{d f_2(c')}{dc'}.$$

Diese Formel sagt unter anderm folgendes: Nimmt man in Fig. 3 beliebige Wertepaare von $\varkappa_1'$ und $\varkappa_1''$, die nach Kurve 1 gleichen $\frac{\partial \Phi}{\partial M_1}$ entsprechen und sei der Differentialquotient $\frac{d \frac{\partial \Phi}{\partial M_1}}{d_\varkappa}$ für $\varkappa_1'$ numerisch grösser als für $\varkappa_1''$, so muss dasselbe auch für die entsprechenden Differentialquotienten der Kurve 2 gelten. Es müssen also innerhalb eines endlichen Bereiches beide Kurven auf der $\varkappa_1'$-Seite steiler sein als auf der $\varkappa_1''$-Seite. Das ist zwar mathematisch möglich, aber unwahrscheinlich, weil die Kurve 1 nur auf der $\varkappa_1'$-Seite und die Kurve 2 nur auf der $\varkappa_1''$-Seite gegen unendlich ansteigt. Für bestimmte Formen der Funktionen f lässt sich diese Möglichkeit völlig ausschliessen (z. B. für Systeme, die der Duhem-Margules-Lehfeldtschen Partialdruckformel gehorchen).

Wien, I. Chemisches Universitätslaboratorium, März 1905.

Strukturbildung in Gallerten.

Von

H. Bechhold.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Aus dem königl. Institut für experimentelle Therapie zu Frankfurt a. M.
Direktor: Geh. Medizinalrat Prof. Dr. Paul Ehrlich.)

Runge, der Entdecker der Carbolsäure im Steinkohlenteer und der erste, welcher eine Anilinfarbe herstellte, gab im Jahre 1855 ein Buch[1]) heraus, das wohl eine der originellsten wissenschaftlichen Spielereien ist, die mir je vor Augen gekommen. Es heisst:

Der Bildungstrieb der Stoffe,
veranschaulicht in selbständig gewachsenen Bildern
von Dr. F. F. Runge.
(Oranienburg. Selbstverlag.)

Das Buch besteht aus einer Sammlung von Löschpapierblättern, auf denen durch Auftupfen von mehrern anorganischen Salzlösungen, die miteinander in Wechselzersetzung treten und Farben geben, die merkwürdigsten Bildungen erzeugt sind. Man glaubt zunächst, niedere Tiere, Amöben, Rhizopoden, vor sich zu haben, und die Sammlung könnte ähnlich „Häckels Kunstformen der Natur" als Vorlage für Kunstgewerbetreibende dienen, denen sie im Formen-, wie im Farbenreichtum eine Fülle von Anregungen bieten würde; besonders für die Buntpapierfabrikation (z. B. für Vorsatzpapiere von Büchern) wäre Runges Methode vielleicht industriell verwertbar. Alle Blätter jener Sammlung sind vom Verfasser selbst hergestellt (nicht gedruckt), und sie werden von nur wenig Text begleitet, welcher die Herstellung erläutert.

Die Erklärung dieser Bildungen macht sich der Verfasser leicht; er sagt in einer Schlussbemerkung:

> „Nach allem glaube ich nun die Behauptung aussprechen zu dürfen, dass bei der Gestaltung dieser Bilder eine neue bisher unbekannt gewesene Kraft tätig ist. Sie hat mit Magnetismus,

---

[1]) Geh.-Rat Ehrlich machte mich auf dies Buch aufmerksam.

Elektrizität und Galvanismus nichts gemein. Sie wird nicht durch ein Äusseres erregt oder angefacht, sondern wohnt den Stoffen ursprünglich innen und zeigt sich wirksam, wenn diese sich in ihren chemischen Gegensätzen ausgleichen, d. h. durch Wahlanziehung und Abstossung verbinden und trennen. Ich nenne diese Kraft „Bildungstrieb" und betrachte sie als Vorbild der in den Pflanzen und Tieren tätigen „Lebenskraft"."

Zur Erklärung jener Rungeschen Bilder braucht man natürlich keine besondere „Kraft" heranzuziehen, sie sind das Resultat höchst komplizierter Diffusionsvorgänge verbunden mit chemischen Umsetzungen, die im Grund derselben Kategorie angehören wie die Strukturen, welche R. E. Liesegang im Jahre 1898 zuerst beschrieb. Diese entstehen dadurch, dass man ein Salz in Gelatine löst und in die erstarrte Gelatine ein anderes Salz eindiffundieren lässt, welches mit ersterm einen Niederschlag bildet, z. B. Ammoniumbichromat und Silbernitrat. Er löste z. B. Ammoniumbichromat in verflüssigter Gelatine, goss diese in eine flache Schale und liess erstarren. Brachte er dann auf die Gelatine einen Tropfen Silbernitrat, so bildete das bei der Diffusion entstehende Silberchromat keine ununterbrochen und gleichmässig verlaufende Trübung, sondern es schied sich in Schichten ab, die konzentrische Ringe um den Tropfen bildeten, wobei der Raum zwischen den einzelnen Ringen ziemlich frei von Silberchromat blieb. Bringt man mehrere Tropfen oder Streifen von Silbernitrat auf die Gallerte, so kann man die kompliziertesten Strukturen erzeugen.

Mir sind ähnliche Ringe auch bei gereiften Bromsilberemulsionen auf photographischen Platten (bei 1200facher Vergrösserung) aufgefallen. — Überhaupt spielen in der Photographie, beim Entwickeln und Verstärken Erscheinungen eine Rolle, für welche die später beschriebenen Überlegungen auch Geltung haben dürften.

Von besonderm Interesse werden solche Strukturen für den Biologen sein, und bietet sich hier dem Zusammenwirken von Chemie und Entwicklungsmechanik ein weites Feld. Ich verweise besonders auf die geschichteten Kiesel-, Horn- und Kalkgebilde bei Spongien (Schwämmen) und auf die geschichteten Kalkschalen perforierter Foraminiferen[1]); ferner auf die von Bütschli[2]) behandelte Struktur der Kalknadeln. Von hohem Interesse ist auch die Arbeit von Biedermann[3]) über die Struktur der Muschel- und Schneckenschalen. Viele

[1]) Vergl. Rhumbler, Zeitschr. f. allgem. Physiologie **2**, 275.

[2]) Zeitschr. f. wissenschaftl. Zoologie **69**.

[3]) Zeitschr. f. allgem. Physiologie **1**, 154ff.

Anregungen wird ein Forscher auf dem Gebiet der Phasenlehre aus dieser Arbeit ziehen, und manche Fragen, die Biedermann aufwirft, lassen sich wohl auf dem von mir angedeuteten Wege lösen[1]. — Auch möchte ich auf die geschichtete Struktur des Knochengewebes der Wirbeltiere hinweisen, das um die formbildenden Zellen gelagert ist; eine Schichtung von grosser Feinheit rings um die Knorpelzellen soll jüngst Schaffer beim Myxineknorpel nachgewiesen haben. — Die Frage der Intussuszeption bei pflanzlichen Gebilden gehört ebenfalls hierher.

Nägelis vielumstrittene Beweisführung für die Entstehung der Schichtung von Stärkekörnern durch Einlagerung (Intussuszeption), im Gegensatz zur Auflagerung, gewinnt damit eine neue Stütze.

Ostwald trifft zweifellos das Richtige, wenn er die Entstehung der beschriebenen Strukturen aus der Existenz metastabiler Lösungen erklärt. Er schreibt[2]:

> „Unter den übersättigten Lösungen gibt es solche, welche sich beim Ausschluss von Keimen unter bestimmten Bedingungen anscheinend unbegrenzt lange aufbewahren lassen, ohne jemals freiwillig die feste Phase zu bilden. Solche Lösungen sollen metastabile heissen."

Wird die „metastabile Grenze" überschritten, d. h. wird eine solche Lösung noch weiter übersättigt, so muss Ausscheidung eines Niederschlages eintreten, und die Keime des Niederschlages werden die Umgebung wieder unter die metastabile Grenze herunterdrücken, wie ein Kristall eine übersättigte Lösung.

„Durch die Diffusion des Silbersalzes," schreibt Ostwald, „in die chromathaltige Gelatine bildet sich in der Gelatine bald eine Lösung, welche in bezug auf Silbersalz übersättigt ist. Der Niederschlag erfolgt aber nicht sofort, sondern erst nachdem die metastabile Grenze überschritten ist. Dies geschieht natürlich gleichzeitig in einem Kreise, der mit dem Tropfenkreise konzentrisch ist. An den entstandenen Niederschlag lagert sich das Silberchromat, in bezug auf welches die Umgebung des Ringes übersättigt ist, und verstärkt ihn; dies dauert so lange, bis das lösliche Chromat aus der Nähe entfernt in den Niederschlag gegangen ist. Alsdann wandert das Silbersalz über den Ring hinaus, übersättigt ein neues, ferner liegendes kreisförmiges Gebiet u. s. f."

Über die Bedingungen für die Existenz metastabiler Lö-

[1] Loc. cit. S. 195: „wie wir ja überhaupt recht wenig über usw. das Zustandekommen der konzentrischen Schichten wissen". Vergl. auch besonders den Schluss des Aufsatzes.

[2] Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2**, II, 778, 780ff.



sungen und metastabiler Grenzen ist fast nichts bekannt, und doch dürfte dies eine der wichtigsten Fragen für die jetzt so aktuell gewordene Chemie der Kolloide sein. Kann man doch viele kolloidale Lösungen als metastabile Lösungen auffassen, deren Metastabilität (d. h. Fähigkeit, kolloidal gelöst zu bleiben) von der fast vollständigen Abwesenheit eines Elektrolyten, zuweilen aber auch von der Anwesenheit eines solchen (z. B. bei den Globulinen) bedingt ist.

Ich bin daher der Frage näher getreten, ob die Entstehung der Liesegangschen Ringstrukturen[1]) lediglich der Existenz einer metastabilen Phase zuzuschreiben sei, welche Rolle die bei der Reaktion entstehenden löslichen Salze spielen, und ob neben der Metastabilität nicht auch gewöhnliche Lösungsvorgänge in Betracht zu ziehen sind.

Bei meiner Untersuchung habe ich mich in der Hauptsache auf die Reaktion zwischen Ammoniumbichromat, bzw. Ammoniumchromat und Silbernitrat beschränkt, da hier die Strukturen am schönsten auftreten, und daher anzunehmen war, dass die Verhältnisse am klarsten liegen. — Nur um auch Beispiele aus der Kolloidchemie zu bringen und Analoga heranzuziehen, die auch bei der lebenden Substanz eine Rolle spielen, habe ich einige Versuche mit Eiweiss, bzw. eiweissartigen Körpern beigefügt.

Setzt man zu Silbernitrat selbst nur eine Spur Ammoniumbichromat, so erhält man eine Trübung durch rotes Silberchromat, auch bei Zusatz von Ammoniumnitrat; Silberchromat ist somit praktisch unlöslich in Silbernitrat. Fügt man dagegen zu einer Lösung von Ammoniumbichromat, Ammoniumchromat oder Kaliumbichromat geringe Mengen Silbernitrat, so löst sich der Niederschlag, und zwar lösen sich nach meiner Prüfung in 100 ccm mit einem Gehalt von 1 Mol wässerigem Ammoniumbichromat 0.45 ccm Normalsilbernitrat, und in 100 ccm mit einem Gehalt von 1 Mol wässerigem Ammoniumchromat 1·15 ccm Normalsilbernitrat. Beide Vorgänge bleiben qualitativ die gleichen, ob man in rein wässeriger Lösung oder bei Gegenwart von Gelatine arbeitet.

Auch Silberchromat, frisch gefällt und ausgewaschen, ist etwas

---

[1]) Über die Liesegangschen Strukturen haben seitdem ausser Ostwald (loc. cit.) nur Hausmann (unter Leitung von J. Traube), Zeitschr. f. anorg. Chemie **40,** 110ff., sowie Morse und Pierce, Diese Zeitschr. **45,** 589ff. Studien veröffentlicht. Die Hausmannsche Arbeit beschäftigt sich nicht mit der Frage der Entstehung der Strukturen. Morse und Pierce nehmen auf das bei ihrer Reaktion entstehende KNO_3, das, wie aus nachstehendem sich ergeben wird, mit eine wesentliche Rolle spielt, keine Rücksicht.



löslich in Ammoniumbichromat, etwas mehr in Ammoniumchromat. Zusatz von Ammoniumnitrat erhöht die Löslichkeit für Silberchromat, und zwar ist es das Ammoniumion, welches die Löslichkeit befördert, denn auch andere Ammoniumsalze, wie z. B. Ammoniumsulfat, haben den gleichen Effekt.

Diese Löslichkeitsverhältnisse[1]) sind bisher bei der Erklärung der Strukturen nicht berücksichtigt und würden bereits eine Entstehung von solchen verständlich machen.

Bringt man auf Gelatine, in der Ammoniumchromat oder -bichromat gelöst ist, einen Tropfen Silbernitrat, so wird sich zuerst folgender Vorgang abspielen:

$$2\,AgNO_3 + (NH_4)_2CrO_4 \rightleftarrows Ag_2CrO_4 + 2\,NH_4NO_3.$$

Das Silberchromat wird vollkommen ausfallen, da zunächst kein Überschuss von Ammoniumchromat vorhanden ist; auch wird der Niederschlag in der Gelatine dem von aussen nachdiffundierenden Silbernitrat einen bedeutenden Widerstand entgegensetzen. Das entstandene Ammoniumnitrat aber wird zunächst nach aussen diffundieren und die nächste Zone leichter löslich für Silberchromat machen. Nun diffundiert das Silbernitrat nach, passiert die Ammoniumnitratzone bis zu einer Zone, die so arm an Ammoniumnitrat ist, dass wieder Silberchromat ausfällt. Damit wird aber auch wieder Ammoniumnitrat frei, das nach dem Zentrum und nach aussen diffundiert. Nach dem Zentrum zu bewirkt es Klärung, indem es die trüben Partien um den Hauptfällungsring klärt, nach aussen bereitet es die nächste Zone vor, durch die das infolge des neuen Niederschlages langsam nachfolgende Silbernitrat ungefällt passiert. So muss sich ein Ring um den andern schliessen, bis kein Silbernitrat in genügender Menge mehr nachdiffundiert. Die Ringe müssen auch in immer weiterm Abstand folgen, da sich die Konzentration der Silberlösung nach aussen ständig verringert, bzw. die Diffusionszeit von innen nach aussen ständig zunimmt.

Diese Vorgänge würden sich so in idealer Form in wässeriger Lösung abspielen, wenn die Gelatine nur das Gerüst für die Erhaltung der Struktur bildete.

Die Gelatine hindert aber ausserdem die Ausscheidung von Silberchromat, wie nachstehende Tabelle zeigt.

Die Versuche wurden ebenso angestellt, wie die unten beschriebenen.

---

[1]) Ich gebrauche hier und in folgendem der Einfachheit halber den Ausdruck „löslich“ und „Löslichkeitsverhältnisse“, während es sich in Wahrheit um relativ einfache umkehrbare Ionenreaktionen handelt.



0 heisst durchsichtig,
· „ beginnende Trübung,
·· „ Trübung,
··· „ starke Trübung (undurchsichtig).

$^1/_{320}$-molar	$^1/_{355}$-molar	$^1/_{400}$-molar	$^1/_{460}$-molar	$^1/_{533}$-molar	$^1/_{640}$-molar	$^1/_{800}$-molar	$^1/_{1066}$-molar	$^1/_{1600}$-molar	0
$AgNO_3$ + $^1/_{100}$-mol. $(NH_4)_2Cr_2O_7$ in 2·5%iger Gelatine sofort nach der Mischung:									
···	fast ···	fast ··	··	··	··	fast 0	0	0	0
nach acht Tagen:									
···	···	···	···	···	··	·	fast ·	0	0

Die Ausscheidung hat somit eine Verzögerung erlitten. Immerhin ist die Löslichkeit, bzw. Hinderung der Ausflockung[1]) von 0·45 ccm Normalsilbernitrat auf ca. 6 ccm in 100 ccm $^1/_1$-mol. Ammoniumbichromat gestiegen.

Der Vorgang der Schichtbildung bleibt somit in Gelatine der gleiche, nur müssen die Konzentrationsverhältnisse höhere sein, um zu einer Ausscheidung führen zu können.

Es sei hier hervorgehoben, dass Nitrate die Gelatine verflüssigen und somit Ausscheidung eines Niederschlags begünstigen; bei andern Kombinationen kann umgekehrt die Ausscheidung erschwert werden durch Erhöhung des Erstarrungspunktes der Gelatine (z. B. durch Sulfate).

Setzt man zu einer Ammoniumbichromatlösung so viel Silbernitrat, dass auch bei kleinen steigenden Zusätzen von Ammoniumnitrat keine vollkommene Lösung des ausfallenden Silberchromats mehr eintritt, so kann man periodische Klärungserscheinungen beobachten, die mit der von Suspensionen durch dreiwertige Anionen eine gewisse Ähnlichkeit hat z. B. einer Mastixemulsion durch Eisenchlorid oder Aluminiumchlorid[2]), sowie mit der Ausflockung von entgegengesetzt geladenen Kolloiden.

Setzt man zu einem Kolloid ein entgegengesetzt geladenes, z. B. kolloidales Arsentrisulfid zu kolloidalem Eisenoxyd, so flockt eine ganz geringe Menge nicht aus, bei grösserm Zusatz findet Ausflockung statt, und Überschuss verhindert wieder die Ausflockung. — Die nachstehenden Tabellen erläutern die entsprechenden Vorgänge für unsern Fall. — Zur Erklärung sei folgendes mitgeteilt: In eine Reihe Reagensröhrchen von gleichem Durchmesser wurden je 2 ccm einer flüssigen Ammoniumbichromatlösung mit einem Gehalt von 5% Gelatine gegeben,

---

[1]) Ich denke nicht an eine echte Lösung, sondern an eine kolloidale Lösung, bzw. ungemein feine Suspension des ausgeschiedenen Silberchromats.

[2]) Vgl. Bechhold, Diese Zeitschr. **48**, 418 (1904). — Neisser und Friedemann, Münchener mediz. Wochenschrift 1904, Nr. 11.

diesen wurden absteigende Mengen von Ammoniumnitratlösung beigefügt, sämtliche Röhrchen mit Wasser auf 3 ccm aufgefüllt und jeder Probe 1 ccm Silbernitratlösung beigefügt. In sämtlichen Röhrchen bleibt nach gutem Umschütteln eine Trübung durch ausgeschiedenes Silbernitrat. Der Grad der Trübung ist aber ein sehr verschiedener.

0 heisst mässige Trübung,
X „ stärkere „
XX „ kaum durchscheinend
XXX „ undurchsichtig.

Die Bezeichnungen sind für jede Reihe relativ, d. h. X bei einer Reihe bedeutet keineswegs die gleiche Durchsichtigkeit wie X bei einer andern. — Die Beobachtungen sind $^1/_4$ Stunde nach der Mischung erfolgt. Bei längerm Stehen nimmt die Trübung zu, die Qualitätsunterschiede bleiben aber im allgemeinen bestehen. Merkwürdigerweise spielt das Mischen mit dem zuletzt beizufügenden Silbernitrat eine grosse Rolle, so dass es nicht immer möglich ist, die gleiche Reihe stets genau zu reproduzieren; offenbar kommt dies durch die Verschiedenheit des Silberchromatkorns, welches beim Zufügen des Silbernitrats entsteht.

NH_4NO_3:	$^1/_{400}$-molar	$^1/_{800}$-molar	$^1/_{1600}$-molar	$^1/_{3200}$-molar	0
$^1/_{100}$-mol. $(NH_4)_2Cr_2O_7$ in 5% Gelatine + $^1/_{160}$-mol. $AgNO_3$:					
	XXX	X	X	XXX	XXX
$^1/_{100}$-mol. $(NH_4)_2Cr_2O_7$ in 5% Gelatine + $^1/_{320}$-mol. $AgNO_3$:					
	XX	X	0	X	0

NH_4NO_3:	$^1/_{40}$-molar	$^1/_{60}$-molar	$^1/_{80}$-molar	$^1/_{160}$-molar	$^1/_{200}$-molar	$^1/_{250}$-molar	$^1/_{333}$-molar	$^1/_{500}$-molar	0
$^1/_{100}$-mol. $(NH_4)_2Cr_2O_7$ in 5% Gelatine + $^1/_{320}$-mol. $AgNO_3$:									
	0	0	X	X	XX	fast XX	X	X	0

Analoge Vorgänge lassen sich auch in wässerigen Lösungen ohne Gelatine beobachten; der Unterschied liegt in der feinern oder grobern Trübung. Nach dem Absetzen gibt sich der Unterschied auch im gröbern Korn des Niederschlages zu erkennen. Die Ausflockungserscheinungen sind hier nicht so typisch wie bei der Ausflockung von Kolloiden, beispielsweise Arsentrisulfid; dies kann nicht überraschen, wenn man das hohe spezifische Gewicht des Silberchromats in Betracht zieht.

Es bedeutet hier:

0 = geringe zarte Trübung;
X = stärkere Trübung von gröberm Korn.

NH_4NO_3:	$^1/_{300}$-molar	$^1/_{600}$-molar	$^1/_{1200}$-molar	$^1/_{2400}$-molar	0
$^1/_{150}$-mol. $(NH_4)_2Cr_2O_7$ + $^1/_{750}$-mol. $AgNO_3$:					
	0	fast X	0	X	X

NH_4NO_3:	$^1/_{400}$-molar	$^1/_{800}$-molar	$^1/_{1600}$-molar	$^1/_{3200}$-molar	0
$^1/_{200}$-mol. $(NH_4)_2Cr_2O_7$ + $^1/_{1000}$-mol. $AgNO_3$:					
	X	X	0	0	X

NH_4NO_3:	$^1/_{500}$-molar	$^1/_{1000}$-molar	$^1/_{2000}$-molar	$^1/_{4000}$-molar	0
$^1/_{125}$-mol. $(NH_4)_2Cr_2O_7$ + $^1/_{1250}$-mol. $AgNO_3$:					
	X	X	0	fast 0	X

Analoge Verhältnisse kann man auch bei $K_2Cr_2O_7$ beobachten, worin Silberchromat fast unlöslich ist, auch bei Zusatz von $NaNO_3$.

$NaNO_3$:	$^1/_{800}$-molar	$^1/_{1600}$-molar	$^1/_{3200}$-molar	$^1/_{6400}$-molar	0
$^1/_{4000}$-mol. $K_2Cr_2O_7$ + $^1/_{1000}$-mol. $AgNO_3$:					
	0	0	XX	X	X

$NaNO_3$:	$^1/_{100}$-molar	$^1/_{200}$-molar	$^1/_{400}$-molar	$^1/_{800}$-molar	0
$^1/_{250}$-mol. $K_2Cr_2O_7$ + $^1/_{1250}$-mol. $AgNO_3$:					
	0	0	XX	X	X

Die Erscheinungen bieten an sich nichts Überraschendes. Wir wissen, dass Suspensionen und Kolloide durch Elektrolyte ausgeflockt werden, dass die anodisch wandernden durch die Kationen, die kathodisch wandernden durch die Anionen beeinflusst werden; auf Grund der Forschungen von Pauli liegt sogar ein hoher Grad von Wahrscheinlichkeit vor, dass Anionen und Kationen einen antagonistischen Einfluss ausüben und ihre Wirkung gegenseitig teilweise aufheben, wir wissen ferner, dass sich bei hydrolytisch dissociierten Salzen Komplikationen einstellen, die auf Umhüllung der Suspension durch ein anorganisches Kolloid zurückzuführen sind, alle diese Gründe lassen es nicht auffallend erscheinen, wenn eine Suspension in einem Salzlösungsgemisch mit zunehmender Menge eines Bestandteils abwechselnd die Neigung zeigt, auszuflocken und wieder in Suspension zu gehen. Dazu kommt noch, dass einzelne Bestandteile den Erstarrungspunkt der Gelatine erhöhen, andere ihn herabsetzen oder fällend wirken können, was wieder die Ausscheidung fester Bestandteile aus der Gelatine beeinflusst. Eine Einzelanalyse dieses Vorganges ist jedoch heute bei der

unvollkommenen Kenntnis auf diesem Gebiet noch ganz ausgeschlossen. Wie kompliziert sich diese Verhältnisse bereits bei einem Gemisch von zwei Salzen, die in ihren Einzelwirkungen bekannt sind, gestalten, haben wir bereits früher gezeigt. — Dass schon eine Mischung von zwei Salzen in Gelatine Unregelmässigkeiten gibt, mag aus folgendem Beispiel hervorgehen:

NH_4NO_3:	$^1/_{40}$-norm.	$^1/_{60}$-norm.	$^1/_{80}$-norm.	$^1/_{160}$-norm.	$^1/_{320}$-norm.	0
			$^1/_4$-norm. $AgNO_3$ in 2·5% Gelatine:			
Gelatine:	klar	klar	trübe	trübe	klar	trübe

Es sei besonders betont, dass das Ammoniumnitrat in Lösung mit $AgNO_3$ keine Spur einer Trübung erkennen liess, dass also ein Bestandteil der Gelatine die Ursache sein musste.

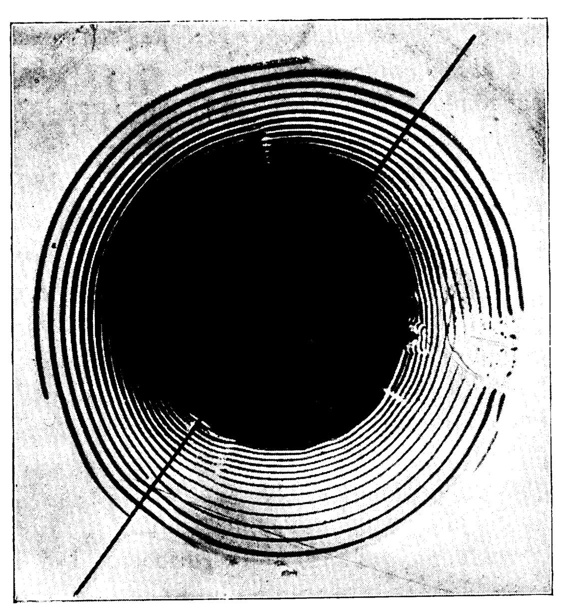
Aus diesen wenigen Beispielen dürfte hervorgehen, welche Komplikationen sich aus Gemischen von drei Salzen mit verschiedenwertigen Ionen ergeben können. Es lag nahe, ausser den beschriebenen Ursachen auch rein physikalische Einflüsse für die Strukturen verantwortlich zu machen, zumal, ausser in besonders charakteristischen Fällen, sich auch zwischen den Ringen Trübungen vorfinden. Zwischen gekreuzten Nikols sind diese Räume nie ganz dunkel. Es war besonders zu überlegen, ob nicht die wechselnden Druckverhältnisse in der Gelatine eine Rolle bei der Ringbildung spielen, wodurch eventuell wechselnde Löslichkeitsverhältnisse bedingt sein könnten. Diese Voraussetzung hat sogar zunächst manches für sich, denn an der Eintrittstelle des Silbernitrats findet eine starke Zusammenziehung der Gelatine statt, und Liesegang[1]) hat die Zusammenziehung und Quellung der Gelatine bei den ringförmigen Strukturen ausführlich beschrieben. Die Beobachtungen im polarisierten Licht widersprechen dem. Wären die Ringbildungen durch Druckverhältnisse bedingt, so müssten Druckminima oder Druckmaxima in der Mitte eines durchsichtigen Ringes liegen, dieser also zwischen gekreuzten Nikols ein Helligkeitsmaximum aufweisen. Dies ist aber nicht der Fall; die Helligkeit ist ziemlich gleichmässig verteilt und nimmt nur nach den Niederschlagsringen, entsprechend der Dichtigkeit der Suspension, etwas zu, bis die Undurchsichtigkeit des Niederschlagsringes den Durchtritt des Lichtes verhindert.

Wenn meine Annahme richtig war, dass die Ringstrukturbildung bei der Reaktion zwischen Silbernitrat und Ammoniumchromat, bzw. Bichromat wesentlich durch die Löslichkeitsverhältnisse des Silber-

[1]) Loc. cit.

chromats in dem Ammoniumchromat bedingt sind (vgl. Seite 189), so durfte die Ringstrukturbildung nicht so gut vor sich gehen, wenn man Ammoniumbichromat in Silbernitratgelatine hineindiffundieren lässt, denn Silberchromat ist in Silbernitrat praktisch unlöslich. Der Versuch bestätigt diese Annahme: ich habe nie mehr als einen meist schlechten Ring bekommen.

Wenn meine Annahme richtig war, dass das bei der Reaktion sich bildende Ammoniumnitrat eine Rolle bei der Ringbildung spielt, so musste eine Vermehrung des Ammoniumnitrats eine Veränderung der Ringbildung verursachen. Auch diese Annahme wurde durch den Versuch bestätigt.



Konzentrische Ringe entstanden durch Diffusion von Silbernitrat in Ammoniumbichromatgelatine. Die Gelatine links vom Mittelstrich enthält einen Zusatz von NH_4NO_3. Es sei hervorgehoben, dass der Silbernitrattropfen genau in der Mitte war und einen Kreis bildete. Der Tropfen ist nicht verlaufen, sondern die Ringe sind an dieser Stelle so dick und eng, dass sie in der Photographie als zusammenhängender Fleck erscheinen.

Ich nahm eine Petrischale und bedeckte den Boden mit 5%iger Gelatine in der $^1/_{20}$-mol. Ammoniumbichromat gelöst war, liess erstarren, machte einen Schnitt durch die Gelatine, kratzte die eine Hälfte der Gelatineschicht heraus und goss an deren Stelle eine Schicht von genau gleichem Gehalt an Gelatine und Ammoniumbichromat, die ausserdem Ammoniumnitrat enthielt. Den Gehalt an Ammoniumnitrat kann man

beliebig wählen und erhält je nachdem verschiedene Bilder. Das hier wiedergegebene Bild enthält links von dem Strich einen Zusatz von $^1/_4$-norm. NH_4NO_3. — Nach dem Erstarren bringt man auf die Mitte der Berührunglinie einen Tropfen Normalsilbernitratlösung. In beiden Gelatineschichten tritt nun Ringbildung auf, wie aber die Figur zeigt, hat sich das Bild in der mit Ammoniumnitrat versetzten Schicht verändert. In dieser sind die Ringe enger und kräftiger als rechts.

Ein weiterer Beweis dafür, dass einfache Löslichkeitsverhältnisse, vielleicht kombiniert mit Ausflockungserscheinungen von Kolloiden, bei der Ringbildung eine Rolle spielen, dürfte in folgendem Versuch liegen: Man setzt in einem Reagensglas zu Ammoniumchromat in Gelatine so viel Silbernitrat, dass ein Niederschlag von Silberchromat entsteht, löst diesen wieder durch Zusatz von Ammoniumnitrat und lässt erstarren. Nun giesst man über die Gelatine reines Wasser, in welches die in der Gelatine befindlichen Salze hineindiffundieren, nach zwei bis drei Tagen bemerkt man im obern Teil der Gelatine Ring- und Doppelringbildung. Es sind also solche Bestandteile aus der Gelatine herausdiffundiert, welche den Niederschlag vorher in Lösung zu halten vermochten. Die Wegdiffusion hat aber keine gleichmässig abfallende Trübung erzeugt, es müssen somit die verschiedenen Ionen verschieden rasch diffundiert sein, und an bestimmten Flächen müssen die fällenden Ionen über die lösenden, an andern die lösenden Ionen über die fällenden das Übergewicht erlangt haben. Dass die Ringbildungen nicht rot, sondern hell sind, ist selbstverständlich für die Deutung der Erscheinung belanglos; erwähnenswert aber ist, dass die Ringe nicht scharf begrenzt sind, wie die Liesegangschen Ringe, sondern Übergänge aufweisen. Für die geschilderten Versuche empfiehlt es sich, von recht verdünnten, also von gelben, nicht von roten Lösungen auszugehen.

Bereits Seite 190 habe ich auf die Analogie der Ringstrukturen mit der Ausflockung von zwei Kolloiden hingewiesen, die bei Überschuss eines Kolloids wieder in Lösung gehen. Ich habe mich daher bemüht, auch Ringstrukturen bei reinen Kolloiden aufzufinden, und dies ist mir bei der Präzipitinreaktion[1]) gelungen.

---

[1]) Zur Erklärung sei folgendes bemerkt: Mischt man ein Serum, z. B. Ziegenserum mit dem Serum eines andern Tieres, z. B. Kaninchenserum, so ist keine besondere Erscheinung bemerkbar. War aber das Kaninchen vorher mit Ziegenserum behandelt (gespritzt), und mischt man das vorbehandelte Kaninchenserum (man sagt das Serum eines „Ziegenkaninchens") mit Ziegenserum, so tritt die Fällung eines Eiweisskörpers ein. Der Vorgang ist unter dem Namen „Präzipitinreaktion" bekannt und hat ja in der forensischen Praxis zum Nachweis von Menschenblut, bei

Als Präzipitinogen verwendete ich Ziegenserum, als Präzipitin Ziegen-Kaninchenserum. Vorher sei noch bemerkt, dass man bei Überschuss des Präzipitins stets einen Niederschlag erhält, dass hingegen ein Überschuss von Präzipitinogen den Niederschlag verhindert.

Versuch:

Es wurde aus acht Tage lang dialysierter neutraler Gelatine eine Lösung hergestellt, die 1 % Gelatine in physiologischer Kochsalzlösung (0·85 % *NaCl*) enthielt: von dieser wurden 1·5 ccm mit 1·5 ccm Ziegen-Kaninchenserum gemischt, im Eisschrank erstarren gelassen und mit Ziegenserum überschichtet. Nach 24 stündigem Stehen im Eisschrank war Ziegenserum in die Gelatine eindiffundiert, und es hatten sich zwei scharfgetrennte trübe Ringe (Präzipitat) in der Gelatine ausgebildet[1]).

Auch mit Eiweiss und Metaphosphorsäure gelang es mir, Ringstrukturen zu erhalten. Ich mischte Serum mit Gelatine (auf 30—40° erwärmt), goss die Flüssigkeit in Reagensgläser, liess im Eisschrank erstarren und überschichtete sie mit Metaphosphorsäurelösung. In dem Grade, wie die Metaphosphorsäure eindringt, bildet sich eine weisse Schicht von gefälltem Eiweiss; die Ringbildung erfolgt hier aber anders wie bei den Liesegangschen Ringen: der Ring löst sich gewissermassen von der dichten Fällung los und entfernt sich von ihr, dieser Ring kann sich später wieder teilen u. s. f. Nach und nach macht sich auch in dem obern, anfangs dicht ausgefallenen Gebiet eine deutliche Schichtung bemerkbar.

Nebenstehende Tabelle wird das Gesagte erläutern. Die Zahlenangaben sind in Millimetern, gemessen von der Grenzschicht zwischen Metaphosphorsäurelösung und Gelatine aus. — „Untere Grenze" bedeutet untere Grenze der kompakten Eiweissfällung.

Zur Erläuterung dieses Vorganges sei folgendes bemerkt: nimmt man eine wässerige Eiweisslösung (Serum) und verdünnt diese so weit mit Wasser, dass ein Tropfen einer starken Metaphosphorsäurelösung eine deutliche Trübung mit einer Probe davon gibt. Verteilt man nun die ursprüngliche stark verdünnte Eiweisslösung in zwei Reagensgläser und setzt zu:

Mord, bei Wurstverfälschungen, sowie wissenschaftlich durch den Nachweis der Blutsverwandtschaft (z. B. Mensch und Affe) eine hohe Bedeutung erlangt.

[1]) Beiläufig sei hier erwähnt, dass sowohl das Präzipitinogen, wie auch das Präzipitin in Gelatine einzudiffundieren und hier ein Präzipitat zu geben vermag, beide haben offenbar kolloidalen Charakter, da binnen 120 Stunden keines je tiefer als 5 mm in die Gelatine eindiffundierte.

Nach vier Stunden		Nach 24 Stunden		Nach 2 × 24 Stunden		Nach 3 × 24 Stunden			Nach 5 × 24 Stunden
untere Grenze	Ring	untere Grenze	Ring	untere Grenze	Ring	untere Grenze	1. Ring	2. Ring	
1. 10% Serum + 10% Gelatine, darüber 10% Metaphosphorsäure.									
5·5	7·5	15	19	23	26·5 Doppelring in 0·5 Abstand	26	31	32	3 Ringe
2. 10% Serum + 10% Gelatine, darüber 2% Metaphosphorsäure.									
5	?	13	14·5	17·5	18·5	19	20	—	3 Ringe verschwommen
3. 10% Serum + 5% Gelatine, darüber 10% Metaphosphorsäure.									
6	7·5	11	16	24·5	32	27	—	37	2 Ringe
4. 10% Serum + 5% Gelatine darüber 10% Metaphosphorsäure.									
4·5	5·5	13·5	16·5	22·5	26	28	—	31	4 Ringe
5. 5% Serum + 10% Gelatine darüber 10% Metaphosphorsäure.									
6	7	15	19	22·5	26 Doppelring in 0·5 Abstand	25	31·5	32·5	4 Ringe
6. 5% Serum + 10% Gelatine darüber 2% Metaphosphorsäure.									
5	?	12·5	14	16·5	schwacher Doppelring dicht darunter	19	21	23	0 ?
7. 2·5% Serum + 5% Gelatine darüber 10% Metaphosphorsäure.									
6·5	8·5	16·5	22·5	25·5	33	29	38·5	—	2 Ringe
8. 2·5% Serum + 5% Gelatine darüber 2% Metaphosphorsäure.									
4·5	6	14	17·5	23	26	28	32	—	5 Ringe
9. 1% Serum + 5% Gelatine darüber 10% Metaphosphorsäure.									
5·5	7	16	21	25·5	32·5	?	31	38	1 Ring
10. 1% Serum + 5% Gelatine darüber 2% Metaphosphorsäure.									
6·5	0	16·5	0	22·5	0	Grenzen unscharf			2 Ringe

1. einen Tropfen Metaphosphorsäurelösung,

2. einige Kubikzentimeter starke Metaphosphorsäure,

so erfolgt bei:

1. Trübung und bald darauf starke Ausflockung,

2. schwache Trübung und Ausflockung erst binnen 24 Stunden. Schüttelt man 1. auf und setzt starke Metaphosphorsäurelösung zu, so vermindert sich die Trübung, und die Ausflockung wird verhindert, bzw. verzögert. Durch diese Erscheinung wird zum Teil das Loslösen und Weiterwandern der Ringe verständlich: die nachdiffundierende konzentriertere Phosphorsäure löst (so will ich es einmal nennen) den entstandenen Niederschlag, während die weiter diffundierende und sich dadurch verdünnende Metaphosphorsäure einen neuen Niederschlag gewissermassen vor sich hertreibt.

Ich habe auch versucht, mit Globulin Ringbildungen zu erzeugen. Dies gelang jedoch nicht. Ich löste Serumglobulin in kochsalzhaltiger Gelatine (5 %), goss in ein Reagensglas, liess erstarren und schichtete darüber Wasser; durch Wegdiffundieren von Kochsalz musste Globulin ausfallen, und die Gelatine sich trüben. Ferner mischte ich Globulin mit flüssiger Gelatine (5 %), goss die trübe Masse in Reagensgläser und schichtete darüber $NaCl$-Lösung; durch Eindiffundieren des $NaCl$ musste sich das Globulin lösen und die Gelatine klären. Die Trübung, bzw. Klärung trat ein, jedoch gleichmässig verlaufend, ohne Ringbildung.

Ich wage nicht zu behaupten, dass ich im vorstehenden eine auch nur einigermassen erschöpfende Analyse der für die Strukturbildung in Betracht kommenden Faktoren gegeben hätte. Es war mir auch nur darum zu tun, an wenigen Beispielen auf diese Faktoren, sowie auf den Weg zu deren Untersuchung hinzuweisen.

Die Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Resultate.

Die Strukturbildung in Gallerten ist eine Diffusionserscheinung, bei der folgende Faktoren eine Rolle spielen:

1. die Löslichkeit des Niederschlages in einem der vorhandenen oder sich bildenden Salze, z. B. die Löslichkeit von Silberchromat in Ammoniumsalzen. In den Gebieten, in welche das lösende Salz in genügender Menge eindiffundiert, wird sich kein Niederschlag bilden, in den andern wird er sich ausscheiden.

2. die Eigenschaft der Ionen, feinste Suspensionen oder kolloidale Lösungen auszuflocken, bzw. deren Ausflockung zu verhindern.



Für die Ausbildung eines Niederschlages kommt es darauf an, welche Ionen das Übergewicht haben. Beispiel: Silberchromatstrukturen, Eiweissstrukturen mit Metaphosphorsäure.

3. Beeinflussung der Gelatine. Erniedrigung von deren Erstarrungspunkt durch eindiffundierende Substanzen (z. B. Nitrate) wird die Ausscheidung von Niederschlägen begünstigen, Erhöhung des Erstarrungspunktes (z. B. durch Sulfate) hindern.

4. die Eigenschaft der Kolloide, sich nur in bestimmten Mischungsverhältnissen auszuflocken. Überwiegt der eine oder der andere Bestandteil, so bleiben beide gelöst (z. B. Präzipitin und Präzipitinogen).

Ist eine oder sind mehrere dieser Voraussetzungen gegeben, so lagert sich gewissermassen als „Verstärker“ über den ganzen Komplex der Erscheinungen die Bildung metastabiler Grenzen.

Einige Bemerkungen über das Drehungsvermögen optisch aktiver Körper.

Von

Chr. Winther.

In seinem hochinteressanten und geistreichen Vortrage über das im Titel genannte Thema[1]) hat P. Walden wiederholt und sehr ausdrücklich auf die grosse Bedeutung hingewiesen, welche die nähere Erforschung der optisch aktiven Körper, sowohl hinsichtlich ihrer Drehungsvermögen wie in bezug auf ihre Umwandlungen, für die gesamte Chemie haben wird. Darin werden sicher alle Fachgenossen, welche Gelegenheit gehabt haben, diesem verlockenden und an Überraschungen so reichen Gebiet näher zu treten, dem genannten Gelehrten durchaus beistimmen. Insofern herrscht also volle Übereinstimmung. Anders dagegen, wenn man dazu übergeht, die Grundlinien festzulegen, nach welchen die künftige Forschung gehen muss, um mit dem kleinsten Aufwand von Zeit und Arbeitskraft zum Ziele zu gelangen. Walden hat dies insofern getan, als er an mehrern Stellen seines Vortrages auf die Probleme, die zunächst vorliegen, hingewiesen, und dabei auch seine Methode und Berechnungsweise angeführt hat, welche, auf seine grosse Autorität gestützt, in der Zukunft sicher in grossem Masse Nachahmung finden wird. In diesem Teil der Arbeit finden sich aber mehrere Punkte, in bezug auf welche ich als meine Überzeugung aussprechen muss, dass in der Zukunft sehr viel unnütze Arbeit gemacht werden wird, wie es leider bisher so oft geschehen ist, wenn man mit den Methoden weiterarbeiten wird, wie sie bisher fast ausschliesslich im Gebrauche gewesen sind.

Erstens könnte man eine schärfere Betonung der Tatsache wünschen, dass eine vergleichende Untersuchung des Drehungsvermögens mehrerer aktiver Körper sich nicht auf die Bestimmung der Drehung für eine Farbe (in der Regel Natriumlicht) und eine Temperatur (in der Regel 20°) beschränken kann. Dass solche Werte im allgemeinen nicht ver-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 345—409.

gleichbar sind, glaube ich genügend erwiesen zu haben[1]). Dass die loc. cit. aufgeführten Substanzen meistens anomale Dispersion besitzen und deshalb ungemein grosse Variationen der Drehung besitzen[2]), bedeutet nichts. Denn wenn man immer seine optisch aktiven Körper nur für eine Farbe untersucht, weiss man ja eben nicht, ob einige von ihnen vielleicht anomal dispergierend sind, und damit fällt ja die ganze Vergleichbarkeit weg. Nur für normal dispergierende Körper mit sehr kleinen Temperaturkoeffizienten ist es überhaupt statthaft, die für eine Farbe und eine Temperatur bestimmten Drehungswerte zu vergleichenden Zwecken zu benutzen. Um dies in jedem einzelnen Fall beurteilen zu können, ist man also dazu gezwungen, die Untersuchungen auf mehrere Farben und Temperaturen auszudehnen.

In seinem Vortrage befürwortet Walden ganz dieselbe Arbeitsweise. Wenn er aber dazu übergeht den Arbeitsplan festzulegen, also zu bestimmen, wie viele Farben und Temperaturen man in Betracht ziehen soll, und wie man die Resultate ausdrücken soll, glaube ich nicht mehr ihm beistimmen zu können.

Bezüglich der Dispersionsuntersuchungen sagt Walden hier[3]): „Für das Messen der Rotationsdispersion benutzen wir 1. entweder die Dispersionskoeffizienten, welche das Verhältnis der Drehungen bei dem gelben, grünen, blauen und violetten Licht zu der Drehung beim roten Licht angeben . . ., alsdann kann man 2. noch die spezifische und molekulare Rotationsdispersion anwenden, welche (analog der spezifischen und molekularen Dispersion) sich folgendermassen ableiten lassen:

Spezifische Rotationsdispersion:

$$[\delta]^{t}_{bl/r} = \frac{\alpha_{bl} - \alpha_r}{d_t} = [\alpha]^{t}_{bl} - [\alpha]^{t}_{r} \text{ usw.“}$$

Was die Dispersionskoeffizienten betreffen, bin ich, wie unten ausgeführt werden wird, teilweise mit Walden einig; nicht aber bezüglich der „spezifischen“ oder „molekularen Rotationsdispersion“. So weit ich es übersehen kann, sind diese Ausdrücke garnicht dazu befähigt, die Dispersion mit genügender Genauigkeit und Allgemeinheit auszudrücken; ausserdem sind sie in ihrer Anwendung weit weniger übersichtlich als die Dispersionskoeffizienten. Einige Beispiele werden genügen, um das hier Gesagte zu erläutern.

---

[1]) Diese Zeitschr. **41**, 161 (1902); **45**, 331 (1903); siehe besonders die Kurven in der ersten Abhandlung S. 177.

[2]) Loc. cit. **41**, 195. 204—205.

[3]) Loc. cit. S. 367—368.

In seinen Untersuchungen über die Ester der Ricinolsäure[1]) hat Walden u. a. die Drehungen für fünf Farben für ricinolsaures Methyl, Äthyl, *n*-Propyl, *i*-Propyl, *n*-Butyl und *i*-Butyl bei 22° bestimmt. Die Dispersionskoeffizienten für blau : rot sind für diese Verbindungen: 1·91, 1·93, 1·95, 1·90, 1·94 und 1·94, also vollständig konstant, was an und für sich ein sehr bemerkenswertes Resultat ist. Es unterliegt also keinem Zweifel, dass sämtliche aufgeführte Substanzen praktisch dieselbe Dispersion haben. Die dazugehörigen Werte der „spezifischen Dispersionen" sind die folgenden: 3·44, 3·8, 2·98, 2·80, 2·76 und 2·82, welche keineswegs konstant sind.

Noch schlimmer steht es mit den andern loc. cit. aufgeführten homologen Reihen. Für acetylricinolsaures Methyl, Äthyl, *n*-Propyl und *i*-Butyl sind die Dispersionskoeffizienten blau : rot gleich 2·05, 2·07, 2·08 und 2·07, also wiederum eine schöne Konstanz, während die entsprechenden „spezifischen Dispersionen" die Werte 12·0, 12·03, 11·74 und 7·73 haben. Für propionylricinolsaures Methyl, Äthyl und *i*-Butyl sind die Dispersionskoeffizienten blau : rot gleich 2·06, 2·04 und 2·07; die entsprechenden „spezifischen Rotationsdispersionen" sind 13·53, 12·53 und 7·40.

Sowohl die acetyl- wie die propionylricinolsauren Ester haben also praktisch dieselbe Dispersion. Die Koeffizienten schwanken nur zwischen 2·04 und 2·08. Gleichzeitig schwanken die „spezifischen Dispersionen" zwischen 7·40 und 13·53! Anstatt einer vorzüglichen Konstanz hat man beim Gebrauche der letztgenannten Ausdrücke eine regellose Abnahme, die nichts besagt.

Und noch weit schlimmer wird es, wenn man zu andern aktiven Körpern übergeht. Beispielsweise hat eine wässerige Lösung von Seignettesalz von 47 Gew.-%[2]) einen Dispersionskoeffizient blau : rot gleich 2·04, hat also dieselbe Dispersion wie die oben aufgeführten acidylierten Ester. Nichtsdestoweniger ist die „spezifische Dispersion" für diese Lösung gleich 24·02! Dass eine solche Berechnungsmethode an sich ganz unbrauchbar ist, leuchtet wohl ohne weiteres ein.

Dazu kommt auch die Gefahr, welche dem Gebrauch der „spezifischen Rotationsdispersion" an sich innewohnt. Wenn es allgemein Gebrauch wird, die Dispersion durch den Ausdruck $[\alpha]_{bl} - [\alpha]_r$ zu messen, liegt der Gefahr sehr nahe, dass man überhaupt nur α_{bl} und α_r (ausser dem unvermeidlichen α_D) bestimmt. Dass man dabei sehr

---

[1]) Ber. d. d chem. Ges. **36,** 781.

[2]) Diese Zeitschr. **41,** 198 (1902).

wohl ein etwaiges Drehungsmaximum für grün oder blau übersehen kann, liegt auf der Hand; man betrachte nur die Dispersionskurven für Diäthyl- und Dipropyltartrat[1]). Beispielsweise ist die „spezifische Dispersion" für Diäthyltartrat bei 80° gleich 3·17. Sie soll also ungefähr dieselbe Dispersion besitzen, wie die einfachen Ricinolsäureester. Nichtsdestoweniger ist der Dispersionskoeffizient blau : rot gleich 1·3 statt 1·9, und die Dispersion ist zudem ausgesprochen anomal.

Die „spezifische" und „molekulare Rotationsdispersion" ist also als Ausdruck für die Dispersion unbedingt zu verwerfen. Etwas besser steht es mit dem andern, von Walden empfohlenen Ausdrucke, dem Dispersionskoeffizienten. Wie oben mehrfach gezeigt wurde, leistet dieser Ausdruck sehr gute Dienste für Vergleichungszwecke. Der Gebrauch, welchen Walden von diesem Ausdrucke macht, scheint mir aber nicht ganz einwandsfrei zu sein. In seiner mehrfach zitierten Arbeit über die Ricinolsäureester hat er wohl fast überall die Drehungsbestimmungen für fünf Farben durchgeführt; zur Berechnung der Dispersionskoeffizienten benutzt er aber nur zwei dieser Bestimmungen, α_r und α_{bl}. An und für sich ist dies in der Regel gleichültig. Die Dispersion der normal dispergierenden Substanzen ist fast überall so regelmässig, dass sie sich sehr gut einer der bekannten Dispersionsformeln fügt; als Ausdruck für die Dispersion ist also im allgemeinen einer der Dispersionskoeffizienten ebenso brauchbar wie alle vier. Beim alleinigen Gebrauch der Koeffizienten blau : rot läuft man aber wieder Gefahr, dass nur diese zwei Farben berücksichtigt werden, wodurch man eine etwaige anomale Dispersion sehr leicht übersehen kann.

Es ist also unbedingt notwendig, bei den Dispersionsuntersuchungen alle fünf Landoltsche Farben zu berücksichtigen.

Wenn es sich nun aber bei der Untersuchung zeigt, und das wird sich in der Zukunft sicher ziemlich oft zeigen, dass die vorliegende Substanz wirklich anomale Dispersion besitzt, was dann? Dass der gewöhnliche Dispersionskoeffizient für diesen Fall nicht ausreicht, glaube ich früher[2]) genügend erwiesen zu haben. Ein schlagender Beweis für die Richtigkeit meiner Auffassung ist in neuester Zeit von Disch[3]) geliefert worden. Der genannte Forscher hat die magnetische Drehung und Dispersion einiger optisch aktiver Körper gemessen und findet überall ein konstantes Verhältnis zwischen den magnetischen und natür-

[1]) Diese Zeitschr. **41**, 176 (1902).
[2]) Diese Zeitschr. **41**, 205 (1902).
[3]) Inaug.-Dissert. Freiburg 1903.

lichen Drehungen für verschiedene Farben. Bezüglich des Diäthyltartrats sagt er (loc. cit S. 30): „Da ferner die natürliche Drehungsdispersion von Diäthyltartrat einen Inaktivitätspunkt besitzt, so wird hier die Definition des Drehungsverhältnisses illusorisch, und sind letztere daher nicht mitgeteilt."

Man antworte mir nun nicht, dass die anomale Dispersion eine so seltene Erscheinung sei, dass man im allgemeinen keine Rücksicht darauf zu nehmen braucht. Erstens ist dies nicht der Fall. Ausser den altbekannten Fällen, Weinsäure, Äpfelsäure und Nikotin, sind in letzter Zeit die normalen Weinsäureester[1]) hinzugekommen, und es liegt mir eine ganze Reihe noch unveröffentlichter Messungen über alkalische Weinsäurelösungen vor, welche sämtlich die betreffende Anomalie zeigen. Und zweitens scheint mir die Sache so zu liegen, dass eben die anomal dispergierenden Körper dazu bestimmt sind, die Grundlagen für eine künftige Drehungstheorie zu liefern. Jedenfalls ist es unbedingt notwendig, dass der anzuwendende Dispersionsausdruck auch für die anomale Dispersion brauchbar ist.

Den Weg dazu habe ich schon früher[2]) angezeigt. Es genügt hiernach, die Dispersionsbestimmungen bei zwei verschiedenen Temperaturen durchzuführen, um dann aus den Differenzen der Drehungen für jede Farbe die Quotienten zu bilden, also z. B. $[\alpha]_{bl}^{30} - [\alpha]_{bl}^{20} : [\alpha]_{g}^{30} - [\alpha]_{g}^{20}$. Für die normal dispergierenden Körper, wo die Dispersion in der Regel von der Temperatur ziemlich unabhängig ist, sind die sodann bestimmten „rationellen Dispersionskoeffizienten" praktisch mit den gewöhnlichen Dispersionskoeffizienten identisch. Bei den anomal dispergierenden Körpern dagegen, wo die Änderungen der Drehung und Dispersion mit der Temperatur verhältnismässig gross sind[3]), und wo die gewöhnlichen Dispersionskoeffizienten ganz unbrauchbar werden, leisten die „rationellen Dispersionskoeffizienten" ausgezeichnete Dienste. Selbst bei den verwickeltsten Dispersionsverhältnissen verlaufen sie ganz regelmässig und sind tatsächlich den gewöhnlichen Dispersionskoeffizienten völlig entsprechend.

Wenn es nun aber, und wie ich hoffe eindeutig, gezeigt worden ist, dass die Dispersionskoeffizienten, entweder die „gewöhnlichen" oder die „rationellen", wirklich als Ausdrücke für die Dispersion brauchbar sind, so möchte ich noch ein Wort sagen über die Wahl der Grundfarbe, d. h. der Farbe, welche als Einheit für die Quotienten benutzt

[1]) Diese Zeitschr. **41,** 174 (1902): **45,** 333 (1903).
[2]) Diese Zeitschr. **41,** 207 (1902); **45,** 367 (1904).
[3]) Diese Zeitschr. **41,** 195. 204 (1902).

wird. Im allgemeinen sieht man, dass hierzu entweder die Linie C oder die damit sehr nahe zusammenfallende Landoltsche Filterfarbe Rot gebraucht wurde. Diese Wahl scheint mir nicht geeignet zu sein. Ganz abgesehen davon, dass die Landoltschen Filter, wie ich gezeigt habe[1]), nicht immer ganz genau reproduziert werden können, wodurch die optischen Schwerpunkte kleinen Schwankungen unterliegen, so ist es doch immerhin möglich, dass einmal in der Zukunft ein Satz von noch bessern Filtern dargestellt werden könnte, wodurch auch der optische Schwerpunkt des gewöhnlich benutzten roten Filters ein anderer als jetzt werden wird. Man sähe sich dann vor der Notwendigkeit, sämtliche bis dahin bestimmte und registrierte Dispersionskoeffizienten auf die neue Einheit umzurechnen. In dem gelben Natriumlicht besitzen wir dagegen eine Grundfarbe, welche immer mit genügender Genauigkeit reproduziert werden kann[2]), und welche ihren Wert mit der Zeit sicher nicht ändern wird. Ich schlage deshalb vor, künftig alle Dispersionskoeffizienten auf Gelb als Einheit zu beziehen.

Soviel über die Dispersion. Was den Einfluss der Temperatur auf die Drehung betrifft, sagt Walden in seinem Vortrage folgendes[3]): „Der Temperaturkoeffizient der spezifischen Drehung werde bezeichnet mit $t[\alpha]$, alsdann ist $t[\alpha] = \frac{[\alpha]^{t_1} - [\alpha]^{t_2}}{[\alpha]^{t_2}(t_1 - t_2)}$."

Auch dies scheint mir ein ungenügender Ausdruck zu sein. Sollte er sich allgemein einbürgern, so würde man entweder die Beobachtungen über das ganze, zur Untersuchung gelangende Temperaturgebiet mit genügend kleinen Differenzen (z. B. 10°) durchführen, und würde dann als Ausdruck für die Einwirkung der Temperatur eine ganze Reihe solcher Temperaturkoeffizienten verschiedener (in der Regel abnehmender) Grösse erhalten, womit garnichts zu machen ist. Oder, und das ist das schlimmste, es würden Beobachtungen nur bei der niedrigsten und bei der höchsten Temperatur (z. B. 20 und 100°) angestellt werden (ganz wie bei den Dispersionsuntersuchungen rot und blau), und daraus der Temperaturkoeffizient des betreffenden Körpers berechnet werden. Es geht dann ganz wie bei den Dispersionsuntersuchungen — man übersieht die Maxima. Und dass solche ganz allgemein vorliegen, ist ja bekannt. Erstens liegt eine ganze Reihe von Untersuchungen vor, wo diese Maxima ausserhalb der Beobachtungstemperaturen liegen, und

[1]) Diese Zeitschr. **41,** 166 (1902). Übrigens sind mir seitdem von seiten verschiedener Fachgenossen Äusserungen zugegangen, welche auf dasselbe hinauslaufen.

[2]) Landolt, Optisches Drehungsvermögen S. 362.

[3]) Loc. cit. S. 363 Anmerkg.

zweitens sind ja Beispiele bekannt, wo die Maxima innerhalb der Beobachtungstemperaturen liegen (so z. B. die Seignettesalzlösungen und die oben genannten, alkalischen Weinsäurelösungen). Dass man ein so charakteristisches Merkmal wie ein Drehungsmaximum nicht übersehen darf, liegt ja auf der Hand.

Die Abhilfe liegt hier in den einfachen Formeln:

$$[\alpha]^t = a \pm bt,$$
$$[\alpha]^t = a \pm bt \pm ct^2,$$

von welchen die erste wohl nur als Annäherungsformel gelten kann. Die Berechnung ist ja nicht schwierig, wenn man eine praktische Methode für Ausgleichsrechnung (nicht die allzu zeitraubende Methode der kleinsten Quadrate) beherrscht; und die Vorteile davon sind sehr gross. Formt man die letzte Gleichung in:

$$[\alpha]^t = a_1 \pm b_1 (t - t_0)^2$$

um, so hat man hier die ganze Einwirkung der Temperatur in drei Konstanten verdichtet, welche jede für sich für den betreffenden Körper sehr charakteristisch ist. t_0 ist nämlich die Temperatur des Drehungsmaximums; es hat sich gezeigt, dass diese Temperatur für alle Farben (für einen und denselben Körper) gleich ist, und anscheinend auch für die Glieder einer homologen Reihe denselben Wert hat[1]). Dieser Konstante kommt also ein allgemeinerer Charakter zu. a_1 ist die spezifische Drehung bei der Maximaltemperatur, also die Maximaldrehung, und b_1 ist der eigentliche Temperaturkoeffizient, welcher für die verschiedenen Farben (und für die Glieder einer homologen Reihe) die Vergleichung des Temperatureinflusses zulässt. Die Quotienten dieses b_1, z. B. mit dem Wert für Gelb als Einheit, sind endlich gleich dem oben genannten „rationellen Dispersionskoeffizienten".

Was endlich den Einfluss des Lösungsmittels betrifft, so schreibt Walden darüber[2]): „Die Vielseitigkeit dieser Untersuchungen optisch aktiver Lösungen wird noch gesteigert, wenn wir an weitern Einflüssen die Zeit, die Lichtart und die Temperatur für jeden einzelnen aktiven Stoff, in jedem reinen Lösungsmittel und in den Lösungsmittelgemischen, bei allen Konzentrationen wirklich ermitteln wollten, wie wir es eigentlich ermitteln sollten, um einen Einblick in diese durch ihre Mannigfaltigkeit geradezu überwältigenden Beziehungen zu gewinnen, und um für dieses Labyrinth den Ariadnefaden zu finden". Und weiter heisst es[3]): „Eines Kommentars bedürfen diese Daten nicht; sie zeigen

---

[1]) Diese Zeitschr. **41**, 179 (1902); **45**, 334. 340 ff. (1903).

[2]) Loc. cit. S. 370.

[3]) Loc. cit S. 372.

uns die Fülle der Mannigfaltigkeiten und Schwierigkeiten, welche sich auf diesem Gebiete darbieten". Es wird aber kein Versuch dazu gemacht, die Schwierigkeiten zu bewältigen, die Mannigfaltigkeiten auf ein bescheidenes Mass herabzudrücken[1]). Und mit der gewählten Arbeitsweise ist dies sicher auch ganz unmöglich.

Meiner Meinung nach liegt die Sache so, dass man die „Einflüsse der Zeit, der Lichtart und der Temperatur für jeden einzelnen aktiven Stoff in jedem reinen Lösungsmittel" wirklich ermitteln soll. Naturgemäss müssen dann die Untersuchungen auf eine geringere Zahl von aktiven Substanzen beschränkt werden. Dass sie dann aber auch reiche Früchte tragen können, glaube ich genügend erwiesen zu haben. Es ist mir bei einer solchen Arbeitsweise gelungen, nachzuweisen, dass es für eine jede Lösung eines aktiven Stoffs eine Sammlung von Grössen, die „Lösungsdispersionskoeffizienten", gibt[2]), welche von der Konzentration und der Temperatur unabhängig sind. Ob sie auch vom aktiven Stoff unabhängig und somit für das Lösungsmittel charakteristisch sind, ist noch nicht bekannt, immerhin aber sehr wahrscheinlich. Aber selbst wenn diese Koeffizienten sich künftig als von beiden Komponenten der Lösung abhängig erweisen sollten, so hat man doch dadurch, anstatt die „durch ihre Mannigfaltigkeit geradezu überwältigenden Beziehungen" für jedes System von Lösungen eine kleine Anzahl (in der Regel vier, wovon eine genügt) von Konstanten geschaffen, welche der ganzen Mannigfaltigkeit gerecht wird.

Unter den Zahlen, welche Walden zur Illustration der Mannigfaltigkeiten aufführt, findet sich aber keine einzige Reihe, auf welche die oben dargestellte Regelmässigkeit geprüft werden kann. Sie zeigen nämlich höchstens drei Konzentrationen, also zwei Differenzen und zwei Reihen von Lösungsdispersionskoeffizienten. Es ist somit ganz unmöglich zu sehen, ob diese Koeffizienten wirklich von der Konzentration unabhängig sind; denn so genau sind wohl die Beobachtungen nicht, dass zwischen je zwei Reihen von Lösungsdispersionskoeffizienten ziemlich beträchtliche Differenzen auftreten können, ohne dass dies die eventuelle Konstanz zu beeinträchtigen braucht. Ob diese Konstanz

---

[1]) Ich berühre hiermit gar nicht die überaus wichtigen und interessanten Versuche Waldens, Pattersons u. a., die darauf gerichtet sind, einen Zusammenhang zwischen den Drehungsänderungen und andern physikalischen Grössen aufzufinden. Um aber diese Versuche durchführen zu können, ist es vorher sicher notwendig, die Mannigfaltigkeiten der Drehungsänderungen bei den einzelnen Lösungen zu beherrschen.

[2]) Diese Zeitschr. **45**, 369 (1903).

vorhanden ist oder nicht, lässt sich aber nur beurteilen, wenn mindestens vier oder fünf Konzentrationen gemessen sind. Hat man dann ausserdem die Beobachtungen bei mehrern verschiedenen Temperaturen ausgeführt, ist man dadurch imstande, die unvermeidlichen Beobachtungsfehler wenigstens teilweise auszugleichen, so dass die Resultate weit gleichmässiger erscheinen, als wenn die direkten Beobachtungen für die Berechnungen benutzt werden. Und dass diese Gleichmässigkeit der Wahrheit näher kommt, als die durch Beobachtungsfehler verursachten unregelmässigen Variationen der aus den direkten Beobachtungen abzuleitenden Regeln, daran zweifelt wohl niemand.

Kopenhagen, Chemisches Universitätslaboratorium, März 1905.

Vorläufige Mitteilung über die durch Lichtwirkung erzeugten galvanischen Elemente[1])[2]).

Von

M. Wildermann.

(Mit 2 Figuren im Text.)

In meiner Arbeit: „Chemische Statik und Dynamik", habe ich die von mir experimentell gefundenen Gesetze für die chemische Reaktionsgeschwindigkeit und das chemische Gleichgewicht unter dem Einfluss des Lichts thermodynamisch abgeleitet aus dem fundamentalen Begriff, dass das chemische Potential eines Körpers im Licht und im Dunkeln verschieden ist, indem es im Licht grösser wird. Die Begründung dieser Annahme lag darin, dass zwei Metallplatten, die in eine Flüssigkeit tauchen und metallisch verbunden sind, eine „galvanische" Kette bilden, sobald man die eine Platte dem Licht aussetzt, während die andere im Dunkeln belassen wird.

Nach der Gibbsschen Gleichung: $v'' - v' = a_a(\mu_a' - \mu_a'')$ aber kann keine galvanische Kette entstehen, wenn nicht die chemischen Potentiale an den beiden Elektroden im Licht und im Dunkeln verschieden sind.

Aus den Experimenten von Becquerel, Minchin und Bose gewinnt man den Eindruck, dass die beobachtete E. K. durch „Oberflächenerscheinungen" verursacht sei, da sie mit $AgCl$-, $AgBr$- und AgJ-Platten in denselben Lösungen Ströme beobachteten, die manchmal in der einen, manchmal in der andern Richtung flossen. Auch erhielten sie mit jedem neuen Experimente verschiedene Resultate und auffallende Erscheinungen („sehr seltsame Fälle von Umkehrung des Stroms"). Keine uns

[1]) Diese Veröffentlichung stellt einen vorläufigen Bericht dar über die weitere Untersuchung des Verfassers über „Chemische Statik und Dynamik reversibler und irreversibler Systeme unter dem Einfluss des Lichts". Die bisherigen Arbeiten siehe in Phil. Trans. (A) **199**, 337 (1902) und besonders Diese Zeitschr. **42**, 316 bis 335 (1903); Proc. Royal Society, January 1902; Diese Zeitschr. (Juni 1902); Phil. Mag. 1903.

[2]) Nach einer der Royal Society vorgelegten Mitteilung (24. November 1904) übersetzt von Geo. W. Heimrod.

sonst bekannte galvanische Kette gibt aber einen Strom einmal in dieser, einmal in jener Richtung, so dass Anode und Kathode die Rollen wechseln.

Nicht allein wurden die Galvanometerausschläge beobachtet, sondern sämtliche Kurven wurden in ihrer ganzen Komplexität studiert und vom Anfang bis zum Ende photographisch festgehalten mit Einschluss der Induktions- und Deduktionsperioden. Nach vieler Mühe gelang es mir, die Untersuchung quantitativ, statt wie bisher qualitativ zu gestalten; die beobachteten Resultate wurden mit Bezug auf die chemische Zusammensetzung des heterogenen Systems studiert, sowie bezüglich der früher unbekannten chemischen Reaktionen, die unter dem Einfluss des Lichts in den verschiedenen Systemen vor sich gehen; endlich gelang es, die Komplexität der Erscheinungen quantitativ in ihre Bestandteile aufzulösen und von den störenden Begleitumständen zu befreien.

Obgleich die zu messenden Ampère und Volt meistens ausserordentlich klein waren (erstere mussten in Einheiten von 10^{-9}, letztere von 10^{-6} gemessen werden), beweisen doch die auf photographischem Wege erhaltenen Kurven, dass die experimentellen Schwierigkeiten in diesem Gebiet ziemlich überwunden waren, da bei Wiederholung der Versuche übereinstimmende Resultate erzielt wurden.

Als Ergebnis der mehr als dreijährigen Arbeit habe ich gefunden, dass es unter dem Einfluss der Lichtwirkung ein Gebiet von galvanischen Ketten gibt, das ebenso ausgedehnt und vielseitig ist wie das der gewöhnlichen galvanischen Ketten. So haben wir hier konstante und inkonstante, reversible und irreversible Elemente. Die chemischen Reaktionen und chemischen Gleichgewichte sind jetzt vollkommen klar, Sie sind immer *sui generis*, hauptsächlich weil sie immer von sehr charakteristischen Induktions- und Deduktionserscheinungen begleitet sind, die auch den Lichtelementen einen eigentümlichen Charakter verleiten. Auch bin ich imstande gewesen, diesem Gebiet der Erscheinungen eine physikalisch-mathematische Grundlage zu geben, wobei ich die Gleichungen experimentell in allen Einzelheiten geprüft und bewiesen habe. Die hauptsächlichsten Resultate sind die folgenden:

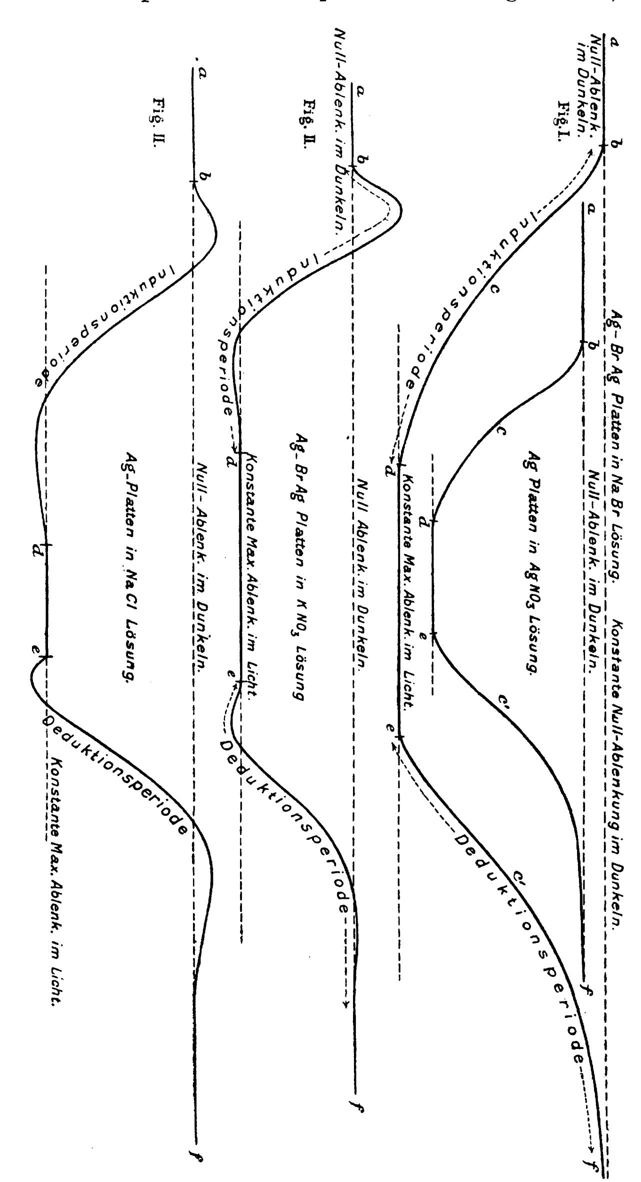
I. Die unter dem Einfluss des Lichts entstehende Gesamt-E. K. setzt sich zusammen aus einer durch das Licht bei konstanter Temperatur bedingten E. K., die durch Vermehrung des chemischen Potentials und der Lösungstension der exponierten Platte erzeugt wird, und aus einer Thermo-E. K., die dadurch entsteht, dass eine der zwei Platten, welche mit der Flüssigkeit in Berührung sind, durch das Licht erwärmt wird. Beide E. K. erweisen sich als direkt proportio-

nal der Intensität des Lichts, und beide erzeugen Ströme von gleicher Richtung, wodurch bewiesen wird, dass das Licht auf das chemische Potential, sowie auf die Lösungstension einer Elektrode im selben Sinne wirkt wie die Wärme. Meine Verallgemeinerung für das Licht: „Jede Art von Gleichgewicht zwischen zwei Zuständen der Materie, wenn das System bei konstant gehaltenem Volumen belichtet wird, verschiebt sich nach der Richtung, welche einer grössern Absorption von Licht entspricht“ (analog van't Hoffs Prinzip des beweglichen Gleichgewichts für Wärme), ist somit bewiesen[1]).

II. Die Umkehrung des Stroms, sowie andere Beobachtungen Becquerels und Minchins hatten nicht in Oberflächenerscheinungen oder verschiedenen „Dicken der lichtempfindlichen Schicht“ ihren Grund, sondern hauptsächlich darin, dass alle Kombinationen, mit denen sie arbeiteten, inkonstante Elemente gaben, die der Polarisation unterlagen; eine Erscheinung, die sie, sowohl wie andere Forscher, vollkommen ausser Acht gelassen hatten, da sie die Induktions- und Deduktionsperioden nicht untersuchten. Auch haben sie die Phänomene nicht genügend isoliert und die Bildung von Gasbatterien im Dunkeln genügend vermieden. Sobald aus der Zusammensetzung des heterogenen Systems und aus den chemischen Reaktionen, die unter dem Einfluss des Stroms darin stattfinden, sich schliessen lässt, dass eine inkonstante Kette entsteht, erhält man eine Kurve, wie sie in Fig. 2 dargestellt ist. Der eigentümliche Verlauf der Induktions- und Deduktionsperioden wird dadurch bedingt, dass die Haupt-E. K. und die E. K. der Polarisation gleichzeitig, aber mit verschiedener Geschwindigkeit, unter der Lichtwirkung entstehen, und dass bei Entfernung des Lichts dieselben mit verschiedener Geschwindigkeit abnehmen, um schliesslich fast gleichzeitig zu verschwinden. Wenn aber anderseits die Zusammensetzung des heterogenen Systems und die chemischen Reaktionen, die unter dem Einfluss des Stroms darin stattfinden, zeigen, dass das Element umkehrbar konstant sein sollte, so erhalten wir konstante Ketten, in denen die Induktions- und Deduktionsperioden normal verlaufen, wie Fig. 1 zeigt. Dies ist selbstverständlich nur dann der Fall, wenn die Einwirkung des Lichts auf die Platte derartig ist, dass sie die Entstehung einer konstanten Kette ermöglicht, und wenn die Platten so beschaffen sind, dass eine „Gaskette“ nicht entstehen kann (zu welchem Zweck die E. K. im Dunkeln sehr klein gemacht werden muss — wenige Hunderttausendstel Volt).

[1]) Siehe diese Zeitschr. **42**, 332 (1903). — Phil. Mag. **5**, 223 (1903).

III. Bunsen und Roscoe waren die ersten bei Cl_2 und H_2 eine Induktionsperiode zu beobachten. Ausser einer Induktionsperiode habe ich eine Deduktionsperiode bei Cl_2 und CO nachgewiesen, uud beide



als ganz allgemein immer bestehend angenommen, da ich sie immer bei galvanischen Ketten und immer durch eine bestimmte Form charakterisiert gefunden habe. Das Gesetz, dem die Induktionsperiode

in konstanten reversiblen Zellen unterliegt, lautet offenbar:

$$\frac{d\pi}{dT} = c(\pi_0' - \pi).(\pi - \pi_0 + K)$$

d. h. die Geschwindigkeit, mit der ein System, dem Lichte ausgesetzt, seinen neuen Gleichgewichtszustand im Lichte erreicht (gegeben durch die Linie $d-e$ und charakterisiert durch den Wert der Konstanten E.K. π_0'), ist direkt proportional der Entfernung des Systems zur gegebenen Zeit t von dem Gleichgewichtszustand im Licht (gegeben durch den Wert $\pi_0' - \pi$, wenn π die E. K. zur Zeit t ist, während π_0' die Maximal-E. K. im Licht bezeichnet), und ebenso direkt proportional der Änderung, welche im System bis zur Zeit t schon bewirkt ist (gegeben durch den Wert $\pi - \pi_0$, wenn π_0 die anfängliche E. K. des Systems im Dunkeln ist), vermehrt durch eine Konstante K, die ebenfalls den Charakter einer Instabilitätskonstante besitzt. Das heisst also, je weiter das System von seiner Gleichgewichtslage im Licht entfernt ist, desto schneller nähert es sich derselben, und je mehr die Moleküle und Atome durch das Licht erschüttert sind (dem Lichte bis zu der Zeit t ausgesetzt), desto schneller nähert sich das System dem Gleichgewichtspunkt im Lichte. Hier haben wir auch das Fundamentalgesetz der Photographie, da es den Zusammenhang zwischen der zersetzten Silbermenge und der Expositionszeit gibt (die E. K. ist während dieser Periode direkt proportional dem Strome und gibt ein genaues Mass für die durch Licht zersetzte Silbersalzmenge ab).

Die Gleichung der Deduktionsperiode ist ebenfalls:

$$-\frac{d\pi}{dT} = -c'(\pi_0 - \pi)(\pi - \pi_0' + K');$$

d. h. die Geschwindigkeit ist direkt proportional dem Abstande des Systems von der Gleichgewichtslage im Dunkeln, $\pi_0 - \pi$, und proportional $\pi - \pi_0'$, welches die durch die Entfernung des Lichts im System bis zur Zeit t bereits bewirkte Veränderung bedeutet, vermehrt um eine Konstante K'.

IV. Die physiko-mathematische Theorie der „konstanten Ketten, reversibel in bezug auf das Kation“ (wie z. B. Ag-Platte im Licht, $AgNO_3$-Lösung im Licht, $AgNO_3$-Lösung im Dunkeln, Ag-Platte im Dunkeln) ist die folgende. Das Ergebnis des Prozesses unter der Einwirkung des Lichts ist:

a. Ein Mol des Kations ($Ag^{\cdot}$) vom höhern chemischen Potential geht von der Elektrode (Ag) im Licht in die Lösung des Elektrolyten im Licht.

b. Das Mol Silberkation wandert aus der Lösung im Licht zur Lösung im Dunkeln, wo es in Silberkation von geringerm chemischen Potential übergeht, indem es eine Deduktionsperiode durchmacht.

c. Endlich scheidet sich aus der Lösung im Dunkeln das Mol Silberionen von niedrigerm chemischen Potential auf der Elektrode (Ag) im Dunkeln ab.

Die Lösungstension der Platte möge im Dunkeln P_d, der osmotische Druck der Kationen ($Ag^{\cdot}$) in der Lösung im Dunkeln p_d sein. Da nun das chemische Potential einer Substanz im Licht verschieden (grösser) ist von dem im Dunkeln, so wird die Lösungstension derselben Platte im Licht P_l und der osmotische Druck der Kationen von gleicher Konzentration im Licht p_l sein. Berechnen wir nun die Arbeit, die das System leistet, wenn unter dem Einfluss des Lichts ein Mol Ag von der belichteten Platte zur dunkeln Platte transportiert wird, so erhalten wir:

für a. $E_a = 0{\cdot}860\, T \log_e \frac{P_l}{p_l}\, 10^{-4}$ Volt;

für b. $E_b = 0{\cdot}860\, T \frac{u-v}{u+v} \log_e \frac{p_l}{p_d}\, 10^{-4}$ Volt (sehr annähernd);

für c. $E_c = 0{\cdot}860\, T \log_e \frac{P_d}{p_d} \,.\, 10^{-4}$ Volt;

und:

$$\Sigma E = E_a + E_b - E_c = 0{\cdot}860\, T\left(\log_e \frac{P_l}{P_d} - \frac{2v}{u+v} \log_e \frac{p_l}{p_d}\right) 10^{-4}\,\text{Volt} \quad (1)$$

gibt den Wert der E. K. solcher Zusammenstellungen unter dem Einfluss des Lichts. Diese Gleichung sagt aus:

1. Die E. K. einer solchen Kombination muss unabhängig von der Konzentration sein, d. h. $\Sigma E - \Sigma E' = 0$.

Experimentell wurde gefunden, dass dies der Fall ist.

2. Besondere Experimente zeigten, dass sowohl der Wert:

$$0{\cdot}860\, T \frac{2v}{u+v} \log_e \frac{p_l}{p_d} \,.\, 10^{-4}\ \text{Volt},$$

wie auch das elektrische Potential zwischen der belichteten und nicht belichteten Lösung E_b im Vergleich zum elektrischen Potential zwischen den Platten und den Lösungen vernachlässigt werden können. Demnach kann Gleichung (1) geschrieben werden:

$$\Sigma E = 0{\cdot}860\, T \left(\log_e \frac{P_l}{P_d}\right) . \, 10^{-4}\ \text{Volt}. \quad (4)$$

3. Aus: $\Sigma E = 0{\cdot}860\, T \log_e \frac{P_l}{P_d} \,.\, 10^{-4}$ Volt

oder:
$$\varepsilon_0 \Sigma E = RT \log_e \frac{P_l}{P_d}$$

erhalten wir durch Differenzierung, und wenn wir:
$$\frac{dP_d}{dT} = \frac{-\varrho + RT}{T.v}, \quad \frac{dP_l}{dT} = \frac{-\varrho' + RT}{T.v}$$

setzen (worin ϱ und ϱ' die Ionisationswärmen für Ag in $Ag^{\cdot}$-Ionen im Licht, resp. im Dunkeln bedeuten), ein Gesetz, das dem von Gibbs und Helmholtz für gewöhnliche galvanische Elemente aufgestellten analog ist: —
$$\varepsilon_0 . \Sigma E = \varrho'' + \frac{\varepsilon_0 d\Sigma E}{dT} \cdot T. \tag{6}$$

4. Gleichung (6) gestattet uns, aus den beobachteten E. K. die Reaktionswärme (ϱ'') zu berechnen; ϱ und ϱ', oder die Umwandlungswärme von Ag zu $Ag^{\cdot}$-Kationen muss offenbar im Licht und im Dunkeln verschieden sein.

5. Aus Gleichung (4) können wir sowohl das Verhältnis der beiden Lösungstensionen derselben Elektrode im Licht und im Dunkeln aus der beobachteten E. K. berechnen, wie auch den absoluten Wert von P_l bestimmen, falls P_d anderweitig bekannt ist.

6. Experimentell ergab sich, dass die durch Licht erzeugte E. K., oder die von dem System unter der Einwirkung des Lichts geleistete Arbeit direkt proportional der Intensität des Lichts ist[1]).

7. Experimentell ist gefunden worden, dass in konstanten Zellen, die in bezug auf das Kation reversibel sind, und deren eine Elektrode dem Lichte ausgesetzt ist, die Stromrichtung dieselbe ist, als wenn diese Elektrode im Dunkeln erwärmt wird. Daraus folgt, dass unter dem Einfluss des Lichts (bei konstanter Temperatur) der elektrolytische Lösungsdruck und das chemische Potential der Elektrode grösser werden.

V. Die physikalisch-mathematische Theorie der „konstanten Ketten, reversibel in bezug auf das Anion" (wie z. B. eine Ag — $AgBr$-Platte im Licht, KBr-Lösung im Licht, KBr-Lösung im Dunkeln, Ag — $AgBr$-Platte im Dunkeln) ist die folgende. Das Endergebnis des unter dem Einfluss des Lichts verlaufenden Prozesses ist:

a. Ein Mol des Anions (Br') von höherm chemischen Potential wandert von der Ag — $AgBr$-Elektrode im Licht in die Lösung, welche ein Salz derselben Säure (KBr) enthält, wie das Salz ($AgBr$), welches die Metallplatte (Ag) bedeckt.

b. Das Mol Br'-Ionen wandert von der belichteten zur unbelich-

[1]) Siehe auch diese Zeitschr. **42,** 319 und 333 (1903); Phil. Mag. **5,** 211. 224 (1903), wo ich über diesen Satz schon berichtet habe.

teten Lösung, wobei die Ionen in solche von niedrigerm chemischen Potential umgewandelt werden; und

c. Das Mol Br'-Ionen von niederm chemischen Potential im Dunkeln scheidet sich aus der Lösung auf der Elektrode im Dunkeln ab.

Berechnen wir nun die maximale Arbeit, die solch ein System leistet, wenn unter dem Einfluss des Stroms ein Mol Anionen (Br') von der belichteten Platte zur dunklen Platte transportiert wird, wobei wir mit P_l und P_d die Lösungstension der Elektroden mit Bezug auf die Anionen im Licht und im Dunkeln, mit p_l und p_d die osmotischen Drucke der Anionen unter denselben Verhältnissen bezeichnen, so erhalten wir:

für a. $E_a = 0{\cdot}860\, T \log_e \frac{p_l}{P_l} . 10^{-4}$ Volt;

für b. $E_b = 0{\cdot}860\, T \frac{u-v}{u+v} \log_e \frac{p_l}{p_d} . 10^{-4}$ Volt (ungefähr);

für c. $E_c = 0{\cdot}860\, T \log_e \frac{p_d}{P_d} . 10^{-4}$ Volt

und:

$$\Sigma E = E_a + E_b - E_c = 0{\cdot}860\, T \left(-\log_e \frac{P_l}{P_d} + \frac{2u}{u+v} \log_e \frac{p_l}{P_d} \right) 10^{-4} \text{Volt.} \quad (1)$$

Dies ist die allgemeine Gleichung. Daraus folgt:

1. Die E. K. muss von der Konzentration unabhängig sein; der direkte Versuch bestätigte dies.

2. Eine Experimentaluntersuchung des Wertes:

$$0{\cdot}860\, T \frac{2u}{u+v} \log_e \frac{p_l}{p_d} 10^{-4} \text{ Volt}$$

und des Potentialunterschieds zwischen der belichteten und der unbelichteten Lösung ergab in zwei verschiedenen Weisen, dass dieselben vernachlässigt werden können, so dass wir setzen können:

$$\Sigma E = 0{\cdot}860\, T \log_e \frac{P_d}{P_l} \cdot 10^{-4} \text{ Volt.} \quad (4)$$

3. Aus Gleichung (4) lässt sich die Relation ableiten zwischen der E. K. einer konstanten galvanischen Kette einerseits, die unter der Einwirkung des Lichts bezüglich des Anions reversibel ist, und anderseits der chemischen Reaktionswärme in derselben, oder der durch das Licht erzeugten chemischen Energie.

So haben wir:

$$\Sigma E = 0{\cdot}860\, T \left(\log_e \frac{P_d}{P_l} + \frac{2u}{u+v} \log_e \frac{p_l}{p_d} \right) 10^{-4} \text{ Volt} =$$

$$= 0{\cdot}860\, T \log_e \frac{P_d}{P_l} 10^{-4} \text{ Volt,}$$

oder:
$$n_e \varepsilon_0 \Sigma E = RT \log_e \frac{P_d}{P_l},$$

und für:
$$n_e = 1, \qquad \varepsilon_0 \Sigma E = RT \log_e \frac{P_d}{P_l}.$$

Aus dieser Gleichung erhalten wir:

$$n_e \varepsilon_0 \Sigma E = RTd\left(\log_e \frac{P_d}{P_l}\right) + R \log_e \frac{P_d}{P_l} \frac{dT}{T} =$$
$$= RTd\left(\log_e \frac{P_d}{P_l}\right) + n_e \varepsilon_0 \Sigma E \frac{dT}{T}.$$

Nun müssen die Lösungstensionen im Licht wie im Dunkeln einem Gesetz folgen, das dem Clausiusschen Verdampfungsgesetz ähnlich ist, also ist $\frac{d}{dT}\left(\log_e \frac{P_d}{P_l}\right) = \frac{\varrho''}{RT^2}$; daher ist:

$$RTd\left(\log_e \frac{P_d}{P_l}\right) = \varrho'' \frac{dT}{T}, \quad \text{und} \quad n_e \varepsilon_0 \Sigma E = \varrho'' + \frac{n_e \varepsilon_0 d\Sigma E}{dT} \cdot T, \quad (6)$$

d. h. wir haben für konstante Ketten, die in bezug auf das Anion im Licht reversibel sind, ein Gesetz, das dem von Gibbs und Helmholtz analog ist; und je nachdem $\frac{n_e \varepsilon_0 d\Sigma E}{dT} >=$ oder $< \varrho''$ ist, wird das System aus dem umgebenden Medium Wärme aufnehmen oder nicht, oder Wärme an dasselbe abgeben.

4. Gleichung (6) gestattet uns, die Reaktionswärme in den durch Licht erzeugten galvanischen Kombinationen aus der beobachteten E. K. und dem Temperaturkoeffizienten zu berechnen. Die viel grössern E. K., die hier erhalten werden, veranlassten den Verfasser ganz besondere Anstrengungen zu machen, den Temperaturkoeffizienten der beobachteten E. K. zu bestimmen, aber die enormen experimentellen Schwierigkeiten liessen ihn nicht mehr als das allgemeine Resultat erhalten, nämlich dass derselbe nur sehr klein sein kann (Versuche mit KBr- und $LiBr$-Lösungen). Aus demselben Grunde kann die Reaktionswärme nur angenähert bestimmt werden.

5. Was nun die Lösungstension im Licht und im Dunkeln betrifft, so existieren Verschiedenheiten zwischen Ketten, die durch das Licht bedingt sind, und gewöhnlichen galvanischen Elementen; erstere sind abhängig von der Kapazität für Lichtabsorption, vom Einfluss vorheriger Belichtung, von physikalischen Veränderungen im Dunkeln, von der Intensität des Lichts usw.; das alles bewirkt, dass die Lösungstension einer Lichtelektrode sui generis und verschieden von der Lösungstension der gewöhnlichen galvanischen Ketten ist.

6. Die E. K. von konstanten Ketten, die reversibel in bezug auf das Anion sind, erweist sich auch direkt proportional der Lichtintensität:

$$\Sigma E = c\,.\,I. \tag{7}$$

Da die Lichtenergie, welche auf die Platte fällt, auch direkt proportional der Intensität des Lichts ist, also $L = K\,.\,I$, so haben wir für $\Sigma E = \frac{c}{K}\,.\,L$, d. h. die E. K. oder die von einem gegebenen System geleistete Arbeit stellt immer den gleichen Bruchteil der gesamten auffallenden Lichtmenge dar. Dies muss ebensogut für monochromatisches Licht Gültigkeit haben. Da nun die Lösungstension eines Körpers im Dunkeln eine Konstante ist, so folgt aus (7), dass:

$$-\log_e P_l = c\,.\,I : 0{\cdot}860\,T\,.\,10^{-4} - \log_e P_d,$$

und:

$$\log_e P_l = K''\,.\,I + K'''. \tag{8}$$

Diese Gleichung gibt die Veränderung der Lösungstension P_l einer Lichtelektrode mit der Intensität des Lichts an; wenn P_d aus andern Quellen bekannt ist, kann der absolute Wert von P_l für jede Lichtintensität aus (8) berechnet werden.

7. Experimentell ist gefunden worden, dass in konstanten Zellen, die in bezug auf das Anion reversibel sind, und deren eine Elektrode dem Licht ausgesetzt ist, die Stromrichtung dieselbe ist, als wenn diese Elektrode im Dunkeln erwärmt wird. Daraus folgt, dass unter dem Einfluss des Lichts (bei konstanter Temperatur) der elektrolytische Lösungsdruck und das chemische Potential der Elektrode grösser werden.

VI. Die Theorie der thermogalvanischen Ketten ist die folgende. Ein Blick auf die chemischen Reaktionen, welche in solchen Systemen verlaufen (zwei gleiche in eine Lösung getauchte Platten, deren eine bei höherer Temperatur gehalten wird, als die andere) zeigt, dass z. B. Ag-Platten in $AgNO_3$-Lösung eine konstante Kette bilden müssen, welche bezüglich des Kations reversibel ist, dass anderseits $Ag—AgBr$-Platten in $NaBr$-Lösung zu konstanten Ketten führen, die reversibel in bezug auf das Anion sind, und dass endlich Ag-Platten in $NaCl$-Lösung eine inkonstante irreversible Zusammenstellung ergibt usw.

Die E. K. einer thermogalvanischen Kombination setzt sich offenbar zusammen aus *a.* dem Potentialunterschied zwischen einer Platte und der Lösung, beide von der Temperatur $T_{,}$, *b.* dem Potentialunterschied einer gleichen Platte und einer gleichen Lösung von der Temperatur $T_{,,}$ und *c.* dem Potentialunterschied zwischen den zwei Lösungen von obigen Temperaturen. Demnach ist: $\Sigma E = E_a - E_b + E_c$.

Nun sind die einzelnen elektrischen Potentialunterschiede: $E_a =$



$\varrho + \frac{dE}{dT} . T_{,}$ bei der Temperatur $T_{,}$ und $E_b = \varrho + \frac{dE}{dT} . T_{,,}$ bei $T_{,,}$, worin ϱ die Ionisationswärme eines Mols der Ionen darstellt (in der oben erwähnten konstanten Kette, die reversibel in bezug auf das Kation ist, wäre dies $Ag^{\cdot}$). Endlich E_c kann man $= E'(T_{,} - T_{,,})$ setzen, d. h. die Kraft, welche die Ionen von einem Teil der Lösung von einer Temperatur zum andern Teil derselben von anderer Temperatur treibt, muss direkt proportional dem Temperaturunterschied sein, da ja die osmotischen Drucke $p_1 = \frac{RT_{,}}{v}$ und $p_2 = \frac{RT_{,,}}{v}$ und $p_1 - p_2 = \frac{R}{v}(T_{,} - T_{,,})$ sind.

Daher ist:
$$\Sigma E = \left(\frac{dE}{dT} + E'\right) . (T_{,} - T_{,,}), \tag{1}$$

d. h. die elektromotorische Kraft der thermogalvanischen Ketten muss direkt proportional dem Temperaturunterschied der beiden Elektroden sein, ein Gesetz, welches analog ist dem für die Thermo-E. K., welche bei Berührung zweier Metalle, statt eines Metalls und einer Lösung, entsteht (allerdings ist die Annahme gemacht, dass die Ionisationswärme ϱ zwischen $T_{,}$ und $T_{,,}$ als konstant betrachtet werden kann).

Die Gesetze der thermogalvanischen Ketten können in anderer Weise aus den Lösungstensionen der Elektroden und der osmotischen Drucke der Lösungen abgeleitet werden. Nehmen wir das System:

$$(Ag, AgNO_3\text{-Lösung})\ T_{,},\ (AgNO_3\text{-Lösung},\ Ag)\ T_{,,},$$

so erhalten wir für:

$$E_a = 0{\cdot}860\ T_{,} \log_e \frac{P_{T_{,}}}{p_{T_{,}}} . 10^{-4} \text{ Volt};$$

$$E_b = 0{\cdot}860\ T_{,,} \log_e \frac{P_{T_{,,}}}{p_{T_{,,}}} . 10^{-4} \text{ Volt};$$

$$E_c = E'(T_{,} - T_{,,}); \quad \text{und:}$$

$$\Sigma E = E_a - E_b + E_c =$$
$$= 0{\cdot}860 \left(T_{,} \log_e \frac{P_{T_{,}}}{p_{T_{,}}} - T_{,,} \log_e \frac{P_{T_{,,}}}{p_{T_{,,}}}\right) . 10^{-4} \text{ Volt} + E'(T_{,} - T_{,,}), \tag{1}$$

worin $P_{T_{,}}$, $P_{T_{,,}}$ die Lösungstensionen der Silberelektroden bei $T_{,}$ und $T_{,,}$ sind. In ähnlicher Weise erhält man für Ketten, welche bezüglich des Anions reversibel sind:

$$\Sigma E = 0{\cdot}860 \left(T_{,} \log_e \frac{p_{T_{,}}}{P_{T_{,}}} - T_{,,} \log_e \frac{p_{T_{,,}}}{P_{T_{,,}}}\right) . 10^{-4} \text{ Volt} + E_a'(T_{,} - T_{,,}). \tag{2}$$

Da $p_{T_,}$ und $p_{T_{,,}}$ direkt proportional der absoluten Temperatur sind, so ist für Systeme, die in bezug auf das Kation reversibel sind:

$$p_{T_,} = a\mu T_, , \qquad p_{T_{,,}} = a\mu T_{,,} ,$$

und: $\Sigma E = 0{\cdot}860\,(T_, \log_e P_{T_,} - T_{,,} \log_e P_{T_{,,}})\,10^{-4}$ Volt

$$+ 0{\cdot}860\,(T_{,,} \log_e a\mu T_{,,} - T_, \log_e a\mu T_,)\,10^{-4}\,\text{Volt} + E'(T_, - T_{,,}), \quad (1')$$

und für Systeme, die in bezug auf das Anion reversibel sind:

$\Sigma E = 0{\cdot}860\,(T_{,,} \log_e P_{T_{,,}} - T_, \log P_{T_,})\,10^{-4}$ Volt

$$+ 0{\cdot}860\,(T_, \log_e a\mu T_, - T_{,,} \log_e a\mu T_{,,})\,10^{-4}\,\text{Volt} + E_a'\,(T_, - T_{,,}). \quad (2')$$

Gleichung (2′) unterscheidet sich von der Nernstschen Gleichung durch den Wert von E_c, den ich $= E_a'(T_, - T_{,,})$ gesetzt habe. Aber während Nernst annimmt, dass E_a und E_c unbekannt bleiben, und daher versucht, sie (d. h. ihren Wert) durch Anwendung zwei verschiedener Konzentrationen zu eliminieren, wollen wir versuchen, den Wert und Inhalt dieser Gleichungen so zu bestimmen, dass wir zur Fundamentalgleichung eines thermogalvanischen Systems für irgend welche Konzentration gelangen.

Wenn $P_{T_,}$ und $P_{T_{,,}}$ die Lösungstensionen der Elektroden sind, so müssen sie einem Gesetz gehorchen, das analog dem Clausiusschen Gesetz über Verdampfung im Vakuum ist, also:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{-\varrho + RT}{T.v},$$

und demnach ist: $\log_e P_{T_,} = \frac{\varrho}{RT_,} + \log_e T_, + K,$

und: $\log_e P_{T_{,,}} = \frac{\varrho}{RT_{,,}} + \log_e T_{,,} + K.$

Setzen wir diese Werte in Gleichung (1′) und (2′) ein, so erhalten wir:

$$\Sigma E = [0{\cdot}860\,(K - \log_e a\mu)\,10^{-4} + E'].(T_, - T_{,,}),\ \text{statt} \quad (1')$$

$$\Sigma E = [0{\cdot}860\,(\log_e a\mu - K')\,10^{-4} + E']\,(T_, - T_{,,}),\ \text{statt} \quad (2')$$

d. h die E. K. konstanter galvanischer Ketten, die entweder bezüglich des Kations oder des Anions reversibel sind, müssen direkt proportional dem Unterschied der Temperatur zwischen den zwei in Flüssigkeit tauchenden Platten sein. Die Beobachtungen von Nernst und mir beweisen, dass dies tatsächlich der Fall ist. Demnach haben wir bewiesen:

1. Die thermogalvanische E. K. ist direkt proportional dem Temperaturunterschied zwischen den zwei Berührungsstellen von Platte mit Lösung (auf zwei Wegen abgeleitet).

2. Die Lösungstension der Elektroden folgt einem Gesetz, welches dem Clausiusschen Verdampfungsgesetz analog ist.

3. Das Gesetz von Gibbs und Helmholtz über die Beziehung zwischen der E. K. einer galvanischen Kette, der Reaktionswärme und dem Temperaturkoeffizienten der E. K. gilt auch für jede der beiden Einzelpotentiale allein, wodurch man eine Beziehung erhält zwischen dem elektrischen Potentialunterschied der gegebenen Platte und Lösung, der Ionisationswärme der betreffenden Platte und dem Temperaturkoeffizienten dieses Potentialunterschiedes.

VII. Eine sehr in alle Einzelheiten gehende Untersuchung der E. K. im Dunkeln ergab, dass diese durch die Bildung von „Gasbatterien" verursacht werden. Letztere entstanden dadurch, dass die Gase in verschiedenem Masse an den Platten adhärierten, wobei der Grad der Adhäsion von der Beschaffenheit der Plattenoberfläche abhängt. Der Strom poliert die Platten, und demnach wird die demselben anhaftende Gasmenge allmählich geringer und die Konzentration mehr ausgeglichen, wodurch wiederum die E. K. der Gasbatterie der Gleichung $\pi = \frac{0{\cdot}0002\,.\,T}{n_e} \cdot \log_e \frac{P_1}{P_2}$ gemäss abnimmt. Von diesen Gasbatterien aber müssen wir jene andern unterscheiden, die unter der Lichtwirkung als Ergebnis der chemischen Umsetzung entstehen, welche im System durch den Strom vor sich gehen — nämlich durch Ausscheidung von Gas auf nur einer Elektrode oder von verschiedenen Gasen auf den zwei Elektroden.

VIII. Hierdurch ist also der Beweis erbracht, dass die fundamentale Annahme, nämlich dass das chemische Potential einer Substanz im Lichte und im Dunkeln verschieden ist (nämlich im Lichte grösser wird), richtig ist. Diese ist nun dazu benutzt worden, als notwendige Folgerungen der Thermodynamik die von mir experimentell gefundenen Gesetze der Massenwirkung für die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion und des chemischen Gleichgewichts in homogenen Systemen, nach Beendigung der Induktionsperiode, abzuleiten[1]).

Nun ist es mir ferner gelungen, unter der Wirkung des Lichts nach Beendigung der Induktionsperiode und bei konstanter Temperatur konstante reversible Elemente zu erhalten. Da aber die E. K. eines reversiblen heterogenen Systems, welches die galvanische Kette bildet, ein Mass ist für die maximale Arbeit, die unter der Lichtwirkung geleistet wird, und die obigen Gleichungen auch die Konstante des chemischen Gleichgewichts im heterogenen System enthalten, so ist durch die obige Untersuchung der experimentelle Beweis geliefert, dass das chemische Gleichgewicht in heterogenen Systemen unter dem

[1]) Siehe die früher erwähnten Abhandlungen.

Einfluss des Lichts, nach Ablauf der Induktionsperiode denselben Gesetzen unterliegt, wie im Dunkeln. Unter dem Einfluss des Lichts verschiebt sich also nur die Gleichgewichtslage, wobei sich der Wert der Gleichgewichtskonstanten ändert.

IX. Die für die Induktions- und Deduktionsperioden experimentell gefundenen Gleichungen sind der Ausdruck für die Geschwindigkeit der Verwandlung einer Substanz (Ag, $AgBr$ usw.) aus ihrem Zustand im Dunkeln in den Zustand im Licht und umgekehrt. Sie entsprechen, der Form und dem Inhalte nach, der allgemeinen Gleichung, die ich für die Geschwindigkeit irgend einer molekularen oder physikalischen Reaktion experimentell festgestellt habe:

$$\frac{dt}{dT} = c(t_0 - t)(t - t_{0v} + K)\,[1].$$

Das heisst: die Geschwindigkeit der molekularen Reaktionen ist zur Zeit T direkt proportional der Entfernung vom Gleichgewicht ($t_0 - t$), dem das System zustrebt, und der Berührungsfläche der reagierenden Teile zur Zeit T vermehrt um eine Konstante K, wobei die Berührungsfläche direkt proportional $t - t_{0v}$ ist. (Oder dies $t - t_{0v}$ gibt die Grösse der Veränderung an, die im System bis zur Zeit T während der Umwandlung vom Zustand t_{0v} in den Zustand t_0 stattgefunden hat.)

Es ist daher anzunehmen, dass die Geschwindigkeit der molekularen oder physikalischen Veränderungen, die vom Licht hervorgerufen werden und nur unter dem Einfluss des Lichts stattfinden, auch demselben obigen Gesetze unterliegt, welches diese Reaktionen im Dunkeln beherrscht.

X. So haben wir also zunächst den experimentellen und theoretischen Beweis geführt, dass die chemische Reaktionsgeschwindigkeit in homogenen Systemen unter dem Einfluss des Lichts dem Gesetz der Massenwirkung folgt, ganz wie im Dunkeln. Sodann haben wir aus den Induktions- und Deduktionsperioden den Schluss ziehen müssen, dass die Geschwindigkeit der molekularen Reaktionen zwischen verschiedenen Teilen des heterogenen Systems unter dem Einfluss des Lichts demselben Gesetz folgen muss, wie im Dunkeln. Hieraus aber ergibt sich ohne weiteres als einfache mathematische Notwendigkeit dieser zwei Gesetze der weitere Schluss für die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion in heterogenen Systemen. Wie ich[2]) gezeigt habe,

---

[1]) Siehe: Über die Geschwindigkeit der Reaktion vor vollständigem Gleichgewicht usw.: Brit. Assoc. Report 1896; Diese Zeitschr. **30**, 348—358 (1899); Phil. Mag. 1901, S. 50—92.

[2]) Diese Zeitschr. **30**, 371—382 (1899). — Phil. Mag. (6) **4**, 468—489 (1902).

leiten sich die Gesetze des chemischen Gleichgewichts in heterogenen Systemen aus den andern zwei Gesetzen ab, auch sind die chemischen Reaktionen in heterogenen Systemen nicht sui generis, sondern einfache Kombinationen aus den chemischen Reaktionen in den einzelnen homogenen Teilen und den molekularen Reaktionen zwischen den verschiedenen Teilen des heterogenen Systems. Die Gesetze für die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion in heterogenen Systemen sind daher von mir mit mathematischer Sicherheit in der obigen Abhandlung aufgestellt worden. Da ganz dieselben Überlegungen hier gelten müssen, so ist der Schluss zu ziehen, dass die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion in heterogenen Systemen unter der Wirkung des Lichts denselben Gesetzen folgen muss, die in den oben erwähnten Abhandlungen von mir abgeleitet wurden.

In bezug auf (8), (9), (10) muss aber weiter bemerkt werden, dass die Geschwindigkeit der Reaktionen, sowie das Gleichgewicht unter dem Einflusse des Lichts dennoch sui generis sind, und zwar nicht nur, weil sie vom Lichte hervorgerufen werden und auf Kosten der Lichtenergie stattfinden, sondern auch, weil sie von eigentümlichen Erscheinungen der Induktion und Deduktion begleitet sind.

XI. Es ist gefunden worden, dass die unter der Wirkung des Lichts geleistete maximale Arbeit der Intensität des Lichts direkt proportional ist. Also muss das auch für die in homogenen Systemen geleistete Arbeit gelten. Daher ist:

$$RT \ln \frac{c_{,}^{n_1} c_{,,}^{n_2} \ldots}{c_{,,,}^{n_3} c_{VI}^{n_4} \ldots} = RT \ln \frac{K_{,}}{K_{,,}} = RT \ln K = c \, . \, I,$$

wo $K_{,}$, $K_{,,}$ die Geschwindigkeitskonstanten der beiden entgegengesetzten Reaktionen, K die Gleichgewichtskonstante ist. Es folgt daraus, dass:

a. wenn beide Reaktionen nur unter der Wirkung des Lichts stattfinden, $RT \ln K_{,} = c'' . I$ oder $c'' . I + (K)$ und $RT \ln K_{,,} = c''' I$ oder $c''' I + (K)$;

b. wenn nur eine Reaktion unter der Wirkung des Lichts stattfindet, während die entgegengesetzte Reaktion auch im Dunkeln stattfindet (wobei die Geschwindigkeitskonstante im Lichte nicht wesentlich geändert wird), $RT \ln K_{,} = c'' . I + RT \ln K_{,,}$. Bei konstanter Temperatur: $\ln K_{,} = c^{IV} I + (K)$.

Dieses muss das wahre Gesetz für den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion, Lichtintensität und Temperatur sein.

Davy-Faraday Laboratory of the Royal Institution London.



Hydratation in Lösung.

Von

Gilbert N. Lewis[1]).

Obgleich die Versuche, welche in dieser Veröffentlichung beschrieben werden, vom einfachsten Charakter sind, haben sie doch einen so unmittelbaren Bezug auf die wichtige Frage der Hydratation in Lösung, dass sie eine kurze Notiz verdienen.

Es ist eine bemerkenswerte Tatsache, dass, solange als die chemischen Reaktionen hauptsächlich in wässeriger Lösung studiert worden sind, wir keine Kenntnis davon besitzen, ob und zu welchem Betrage die gelösten Stoffe in chemische Verbindungen mit dem Wasser eingehen. Zwar haben wir manchen unabhängigen Grund anzunehmen, dass eine solche Vereinigung bei einer beträchtlichen Anzahl von Salzen stattfindet, besonders bei denen, welche sich unter Wärmeentwicklung lösen, und welche merklich hygroskopisch sind, d. h. welche in abnormem Grade den Dampfdruck des Lösungsmittels erniedrigen. Jedoch ist kein schlüssiger Beweis einer solchen Vereinigung gefunden worden, und ebensowenig Mittel zur quantitativen Bestimmung, wieviele Prozente der gelösten Molekeln verbunden sind, oder wieviele Molekeln Wasser mit jeder gelösten Molekel.

Der einzige Versuch einer solchen quantitativen Bestimmung des Betrages der Hydratation ist von Jones und Getman[2]) unternommen worden. Sie gründen ihre Berechnungen auf die Annahme, dass sogar in dreifach molekularnormalen Lösungen keine Abweichungen von den Gesetzen der verdünnten Lösungen vorhanden seien, und dass die anscheinenden Abweichungen einer Hydratation zuzuschreiben seien, welche, ohne die Gesamtzahl der gelösten Molekeln zu ändern, die Zahl der freien Lösungsmittelmolekeln verändert. Eine solche Annahme entbehrt der Wahrscheinlichkeit auf alle Fälle, ganz besonders aber, sobald sie die Forscher auf einen Schluss führt, der mit den Fundamentalprinzipien der Chemie unvereinbar ist. Dieser Schluss ist, dass in vielen

---

[1]) Nach dem Manuskript übersetzt von E. Brauer.

[2]) Diese Zeitschr. **49,** 385 (1905).

Fällen der Grad der Hydratation mit der Konzentration des Gelösten wächst. Man nehme an, dass die Hydratation nach der Reaktion verläuft:

$$S + n H_2O = S(H_2O)_n.$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz ist dann:

$$\Psi_1 \Psi_2^n = K \Psi_3,$$

wo Ψ_1 und Ψ_3 das darstellen, was mitunter die „aktive Masse" des unhydratisierten und des hydratisierten Gelösten ist, und Ψ_2 diejenige des Wassers bedeutet. Ψ_1 und Ψ_3 sind nahezu proportional den entsprechenden Konzentrationen von S und von $S(H_2O)_n$, Ψ_2 dem Dampfdruck des Wassers. Da der letztere abnimmt mit wachsender Salzkonzentration, muss Ψ_1 schneller wachsen als Ψ_3. Das heisst, der Grad der Hydratation muss abnehmen mit wachsender Konzentration. Wenn statt eines einzigen eine Anzahl von Hydraten gebildet wird, würde dieselbe Überlegung auf jede Reaktion passen. Der einzige Fall, in welchem die Hydratation mit der Konzentration wachsen würde, wäre der, in welchem eine Polymerisation die Hydratation begleitet. Aber in den Versuchen von Jones und Getman ist kein Beweis für eine solche Polymerisation, welche in jedem Falle ihre Schlüsse umstossen würde.

Obgleich wir nicht alle Schlussfolgerungen dieser Autoren annehmen können, so sind ihre experimentellen Daten, als Beweis zugunsten der allgemeinen Idee der Hydratation, trotzdem von grossem Wert, und obgleich sie wahrscheinlich einer solchen quantitativen Anwendung wie die beiden Forscher versucht haben, nicht fähig sind, können sie doch dazu dienen, uns eine sehr gute Vorstellung von der wahrscheinlichen relativen Hydratation verschiedener Salze zu geben.

Die Methode von Jones und Getman ist nicht die einzige, die zum Angriff auf das Problem verwendet worden ist, und alle die verschiedenen Methoden geben Beweise von dem Vorhandensein einer Hydratation und stimmen auch darin überein, welche Salze am meisten hydratisiert sind. Alle diese Versuche sind in einer ausgezeichneten Monographie von Baur[1]) gesammelt worden.

Ich möchte an das Problem der Hydratation von einem andern Gesichtspunkte aus herangehen, mittels Studiums der Farben gewisser Salze in Lösung, nämlich von Kobaltchlorid und von Kupferchlorid und -bromid. Diese Stoffe haben verschiedene Farben, je nachdem sie in konzentrierter Lösung und in verdünnter Lösung sind. Kobaltchlorid ändert seine Farbe aus Purpurrot in reines Rot, Kupferchlorid aus Olivgrün in Blau, und Kupferbromid aus Dunkelbraun durch

[1]) Ahrens, Sammlung chemischer Vorträge 8, 456 (1903).

verschiedene Schattierungen von Braun und Grün in Blau. Diese Änderungen wurden im Jahre 1887 von Wiedemann[1]) allmählicher Hydratation der Salze zugeschrieben. Diese Erklärung wurde jedoch durch eine andere abgelöst, nach welcher die Farbänderung auf eine elektrolytische Dissociation der Salze zurückzuführen ist, indem angenommen wird, dass die undissociierte Molekel und die Ionen verschiedene Farbe haben. Soweit man mit dem Auge beurteilen kann, können alle Zwischenfarben, welche während der Verdünnung dieser Lösungen auftreten, in jedem Falle als Mischungen zweier Farben in verschiedenen Verhältnissen angesehen werden. Beim Kobaltchlorid sind es Blau und Rot, beim Kupferbromid Gelblichbraun und Blau. Die Theorie sagt, dass das undissociierte Kupferbromid zum Beispiel braun ist, das Kupferion blau. In dem Masse, wie die Lösung verdünnt wird, wächst der Grad der Dissociation, bis schliesslich jede Spur von Braun verschwindet, und die Farbe das reine Blau des Kupferions ist. Diese Theorie wird weiterhin gestützt durch die Tatsache, dass die Zugabe eines Bromids, das erwartungsgemäss die Dissociation des Kupferbromids zurückdrängte, eine blaue Lösung in der Tat nach Grün oder sogar Braun verändert.

Ich wurde zuerst dazu geführt, der Angemessenheit dieser Erklärung zu misstrauen, durch eine Untersuchung von Professor H. M. Goodwin, die vor dem Bostoner physiko-chemischen Klub verlesen wurde und bisher, soweit ich weiss, noch nicht veröffentlicht ist. Darin zeigte er an einem quantitativem Studium der Absorptionsspektren von Kupfersalzlösungen, dass die grösste Farbänderung, die bei der Verdünnung eintritt, nicht dort ist, wo die Dissociationsänderung am grössten ist, sondern bei einer viel höhern Konzentration, und dass in einigen Fällen kleine Änderungen im Absorptionsspektrum die weitere Verdünnung einer Lösung begleiten, welche noch zu einem grossen Betrage undissociiert ist.

Diese Versuche zwingen uns, eine andere Erklärung für die Farbenänderung zu suchen, und die einfachste ist die zuerst von Wiedemann erwähnte, nach welcher die Farbenänderung der Änderung des Hydratationsgrades zuzuschreiben ist. Es spricht mancherlei zugunsten dieser Ansicht. Anhydrische Kobaltverbindungen sind im allgemeinen blau, zum Beispiel das Borat und das Silikat. Das feste Kobaltchlorid ändert sich aus Rot in Blau, wenn es sein Kristallwasser verliert. Fraglos ist Hydratation fast allgemein mit Wärmeentwicklung verknüpft, weshalb nach dem Prinzip von Le Chatetier der Hydratationsgrad in

[1]) Report. Brit. Assoc. für 1887, 346.

Lösung mit wachsender Temperatur abnehmen sollte, und in der Tat ändert eine rote Lösung von Kobaltchlorid beim Erhitzen ihre Farbe in Blau. Der andern Theorie zufolge würde dieser Farbenwechsel einer enormen Verminderung der elektrolytischen Dissociation beim Erhitzen zuzuschreiben sein. Die Untersuchungen von Isaachsen[1]) machen dies unwahrscheinlich.

Wenn wir aber die Theorie, dass das gesamte Phänomen der Ionisation zuzuschreiben ist, aufgegeben haben, wie sollen wir die Farbenänderung erklären, die eintritt, wenn andere Chloride zu Kupfer- und Kobaltchloriden und andere Bromide zu Kupferbromid hinzugefügt werden?

Um zu finden, welches die Hauptfaktoren in diesem Falle sind, wurden in grosser Zahl Lösungen von Säuren und Salzen hergestellt, umfassend Bromide, Chloride, Nitrate und Sulfate, alle von derselben Stärke, nämlich dreifach molekular-normal. Sie wurden auf mannigfache Weise hergestellt, und es wurde nur Sorge getragen, dass sie nicht mehr als um 1⁰/₀ fehlerhaft seien. Zu gleichen Volumen dieser Lösungen wurde die gleiche Menge Kupferbromid gegeben. Die erzielten Lösungen hatten Farben von Blau bis Grün, mit Ausnahme der Fälle mit den vier angewandten Bromiden, wo die Lösungen alle von olivbrauner Farbe waren. Ähnliche Versuche wurden mit Kupfer- und Kobaltchlorid angestellt unter Benutzung aller Lösungen ausser den Bromiden. Das Kupferchlorid war in Chloridlösungen grün, blau in allen andern. Das Kobaltchlorid war bläulich rot in den Chloridlösungen, rein rot in den andern.

Wenn die Farbenverschiedenheiten auf Unterschieden in der Hydratation beruhen, sollten wir beim ersten Hinblick erwarten, dass fremde Salze keine andere Wirkung auf die Farbe haben, als dass sie durch ihre eigene Hydratation das gefärbte Salz des mit ihm verbundenen Wassers berauben könnten. Wir müssten daher erwarten, dass die stärksten Enthydratisierungsmittel die meiste Wirkung auf die Farbe haben müssten, eine grössere als Stoffe mit einem gemeinsamen Ion. Tatsächlich scheinen jedoch solch hygroskopische Stoffe wie Schwefelsäure und Calciumnitrat wenig oder nicht mehr Wirkung zu haben als andere Salze.

Wir wollen die Sache genauer prüfen und voraussetzen, dass während der Verdünnung ein oder mehrere Reaktionen von folgendem Typus stattfinden:

$$CuBr_2 + n\,H_2O \rightleftarrows CuBr_2\,(H_2O)_n \rightleftarrows Cu(H_2O)_n^{\cdot\cdot} + 2\,Br'.$$

---

[1]) Diese Zeitschr. **8, 145** (1891).

Tatsächlich braucht die Farbenänderung in der Hauptsache auf die Verwandlung nicht eines anhydrischen Salzes in ein hydratisiertes zurückzuführen sein, sondern eines mit weniger Wasser in eins mit mehr Wasser, oder die Ionen können in irgend einem Hydratationsgrad vorhanden sein. Aber was auch die wirklichen Reaktionen sein mögen, wir können die obige, zum Zwecke der Anschauung natürlich bloss, als wirklich annehmen. Wir wollen fernerhin annehmen, dass die braune Farbe dem $CuBr_2$ eigen ist und die blaue dem $CuBr_2(H_2O)_n$ und dem $Cu(H_2O)_n^{\cdot\cdot}$.

Irgend etwas, was die Reaktionen veranlassen würde, von rechts nach links zu verlaufen, würde den braunen Farbenton auf Kosten des blauen vermehren. Nach dieser Gleichung müsste es bei einer gegebenen Konzentration des Kupfersalzes zwei einfache Methoden geben, eine solche Gleichgewichtsveränderung vorzunehmen, nämlich durch Vermehrung der Konzentration des Bromidions und durch Verminderung der „aktiven Masse“ des Wassers. Die Zugabe eines andern Bromids zu einer Lösung von Kupferbromid würde die Lösung auf beide Weisen brauner machen, denn sie würde nicht allein die Konzentration des Bromidions vermehren, sondern auch die „aktive Masse“ des Wassers vermindern, da sie seinen Dampfdruck vermindert.

Wenn andere Salze als Bromide zur Kupferchloridlösung gegeben werden, ist dieser zweite Einfluss allein wirksam, und wir finden, dass eine relativ kleine Änderung der Farbe dadurch hervorgerufen wird. In der Tat müssen wir nach der oben stehenden Gleichung erwarten, dass der erstere Einfluss bei weitem viel wirksamer ist, ausser es ist n eine sehr grosse Zahl. Die Frage ist, was wird das Ergebnis sein, wenn man zu gleichen Mengen Kupferbromid verschiedene Lösungen mit derselben Konzentration des Bromidions aber mit verschiedenen Dampfdrucken hinzugibt. Um diese Frage zu beantworten, wurde der folgende Versuch angestellt.

Dieselben Mengen Kupferbromid wurden zu 10 ccm einer dreifachnormalen Lösung jedes der folgenden Bromide gegeben: KBr, NH_4Br, $NaBr$, $LiBr$. In diesen Lösungen sind die Konzentrationen des Bromidions annähernd gleich, beim KBr etwas grösser, beim $LiBr$ etwas kleiner. Wenn dies der einzige Faktor wäre, der die Farbe bestimmte, so müssten wir erwarten, dass die Lösung in KBr die am meisten, die in $LiBr$ die am wenigsten braune Farbe hätte.

Die Tatsachen sind gerade entgegengesetzt. Die NH_4Br- und $NaBr$-Lösungen haben nahezu dieselbe Farbe, die KBr-Lösung ist weniger braun, während die $LiBr$-Lösung sehr viel brauner ist. In all diesen

Lösungen ist das Blau so schwach im Vergleich zum Braun, dass die relative Bräunung der Lösungen mit Hilfe eines Kolorimeters festgestellt werden kann. Flüssigkeitssäulen von *LiBr*-, *NaBr*- und *KBr*-Lösungen, die resp. 14, 18·5 und 20 mm hoch waren, erschienen gleich braun.

Diese Versuche wurden mehrere Male wiederholt, wobei jedesmal eine andere Menge Kupferbromid angewandt wurde. Die Ergebnisse waren gleich. Bei Änderung der Konzentration von Kupferbromid in irgend einer Lösung ändert sich nur die Farbendichte, aber nicht der Farbencharakter.

Es ist klar, dass die Farbe von etwas anderm neben der Konzentration des Bromidions beeinflusst wird. Wenn wir die Dampfdrucke prüfen, so finden wir einen ziemlich beträchtlichen Unterschied bei den vier Lösungen, so dass die beobachteten Farbenunterschiede in höchst befriedigender Weise erklärt werden können. Als Mass für die Dampfdruckerniedrigung können wir die Gefrierpunktserniedrigung benutzen. Diese Gefrierpunktserniedrigungen, welche in der folgenden Diskussion benutzt werden, wurden aus Daten von Jones und Getman[1]), und zwar manchmal durch Extrapolation erhalten. Wenn die Extrapolation nicht beträchtlich war, dann ist die Zahl als zweifelhaft mit dem Zeichen $\pm$ versehen.

Die Gefrierpunktserniedrigungen der vier Bromidlösungen sind angenähert: *KBr* 12°, NH_4Br wahrscheinlich zwischen *NaBr* und *KBr*, *NaBr* 13½°, *LiBr* 19°.

Ähnliche Versuche wurden mit Kupferchlorid und Lösungen der fünf Chloride: *KCl*, NH_4Cl, *NaCl*, *LiCl*, *HCl* angestellt. Hier sind die Farben nicht so ausgesprochen als im vorhergehenden Falle. Alle Lösungen sind grün. Bei den ersten drei konnte kein Unterschied entdeckt werden; aber die *LiCl*-Lösung war entschieden grüner, und die *HCl*-Lösung noch grüner. Die Gefrierpunktserniedrigungen sind resp. 11·1°, 11·7°, 12·2°, 15·0, 18·1°.

Da die Lösungen der Chloride der zweiwertigen Metalle einen viel niedrigern Dampfdruck haben als die von einwertigen Metallen, so wurde vermutet, dass sie einen viel grössern Einfluss auf die Farbe haben würden. $SrCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $BeCl_2$ waren die angewandten Chloride. Die Lösungen waren in der Tat viel grüner als im vorangehenden Falle, mit einem olivfarbenen Ton. Sie ordneten sich der Farbe nach in die angegebene Reihenfolge, wobei die letzte die grünste war; zwischen jeder Lösung und der nächsten zeigte sich eine ausgeprägte Differenz

[1]) Loc. cit. und Diese Zeitschr. **46,** 244 (1903).

in der Farbe. Die Gefrierpunktserniedrigungen sind angenähert: $SrCl_2$ $30^0 \pm$; $CaCl_2$ 40^0; $MgCl_2$ $48^0 \pm$; $BeCl_2$ unbekannt. Entsprechende Versuche wurden mit anderthalbfach-normalen Lösungen dieser Stoffe ausgeführt, wobei noch $BaCl_2$ hinzutrat. Hier waren die Farbenunterschiede gering, aber die Lösungen konnten wiederholt der Farbe nach sowohl von mir als auch von andern in die obige Reihenfolge geordnet werden, wobei $BaCl_2$ seinen eigenen Platz vor $SrCl_2$ einnahm. Die Gefrierpunktserniedrigungen sind angenähert: $BaCl_2$ $9^0 \pm$; $SrCl_2$ 10^0; $CaCl_2$ 11^0; $MgCl_2$ 12^0. Natürlich haben diese anderthalbfach-normalen Lösungen wegen der geringern Dissociation eine kleinere Chloridionkonzentration als die dreifach-normalen Lösungen der Chloride der ersten Gruppe, aber die $1^1/_2$-norm. $BaCl_2$-Lösung hat dieselbe Farbe wie die dreifach-normale KCl-Lösung.

Schliesslich wurde auch Aluminiumchlorid in dreifach-normaler Lösung versucht. Wie vorauszusagen war aus ihrer grossen Gefrierpunktserniedrigung von 90^0 zeigte sie eine tief olivbraune Farbe.

Alle diese Versuche wurden mit Kobaltchlorid an Stelle von Kupferchlorid wiederholt. Die Farbunterschiede sind hier weniger ausgeprägt. Die Lösungen der Chloride der ersten Gruppe hatten praktisch alle dieselbe rote Farbe mit dem blauen Ton. Aber in der zweiten Gruppe waren die Lösungen entschieden purpurfarben und ordneten sich in dieselbe Reihe wie oben, das heisst $BeCl_2$ ergab die Lösung mit dem meisten Blau darin. $AlCl_3$ ergab ein tiefes Purpur, und eine vierfach-normale Lösung von Aluminiumchlorid, die dann untersucht wurde, zeigte ein reines Blau.

Alle diese Tatsachen sprechen für die Wahrheit der oben gegebenen Auseinandersetzung über die Farbänderungen und ergeben einen kräftigen Beweis für die Hydratbildung der drei Stoffe $CoCl_2$, $CuCl_2$ und $CuBr_2$. Es mag bemerkt werden, dass diese Stoffe nach der Arbeit von Biltz[1]) ungewöhnlich grosse Gefrierpunktserniedrigungen aufweisen.

Ich glaube, dass eine quantitative Untersuchung dieser Farbänderungen mittels eines Spektroradiometers ein helles Licht auf die ganze Hydratfrage zu werfen vermöchte, obgleich jeder Versuch, die Formeln und Beträge der Hydrate in Lösung zu bestimmen, durch die Wahrscheinlichkeit schwierig gemacht wird, dass mehrere verschiedene Hydrate in der Regel gleichzeitig in jeder Lösung existieren.

[1]) Diese Zeitschr. **40**, 198 (1902).

Harvard College, Cambridge, Mass., und Manila, P. J.



Der Einfluss der Temperatur auf die Kristallwassermenge als Beweis für die Theorie von den Hydraten in Lösung.

Von

Harry C. Jones und **H. P. Bassett**[1]).

Zwölfte Abhandlung.

In den elf vorausgehenden Abhandlungen, die sich mit der Theorie der Hydrate in Lösung beschäftigen, wurden verschiedene Beweisfolgen zugunsten der Richtigkeit dieser Theorie erbracht. In neuern Arbeiten[2]) wurde ein besonderes Gewicht auf die Beziehung zwischen Kristallwasser und molekularer Gefrierpunktserniedrigung, als einen Erweis für die Theorie von den Hydraten in Lösung zur Erklärung der abnorm grossen Gefrierpunktserniedrigungen gelegt, die besonders von konzentrierten Lösungen von Elektrolyten aufgewiesen werden.

Nach privatem Briefwechsel zu urteilen, ist diese Ansicht bereits in ziemlich weitem Umfange angenommen worden.

In einer neuern Veröffentlichung[3]) war eine vorläufige Rechnung für die näherungsweise Zusammensetzung der Hydrate durchgeführt worden, die von einer Anzahl Stoffen bei verschiedenen Verdünnungen gebildet werden. Diese Berechnungen fussten auf den damals zur Verfügung stehenden Zahlen. Seit jener Zeit sind aber gerade in diesem Gebiete des Problems Fortschritte gemacht worden. So finden wir dass die Werte von μ_∞, die in der eben erwähnten Arbeit zur Verwendung gelangten, für eine Anzahl von Stoffen zu gross waren. Die wahren Werte wurden nun so genau wie möglich bestimmt, und die von den verschiedenen Stoffen gebildeten Hydrate von neuem berechnet.

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von Wa. Ostwald.

[2]) Americ. Chem. Journ. **31**, 303 (1904). — Diese Zeitschr. **49**, 385 (1904). — Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1611 (1904). — Journ. Chim. Phys. (unmittelbar vor dem Erscheinen).

[3]) Diese Zeitschr. **49**, 385 (1904).

Die Ergebnisse werden in der Juninummer des American Chemical Journal erscheinen.

Es soll auf einen sehr einfachen Versuch hingewiesen werden, der es verdeutlicht, dass ein Stoff sich in Lösung mit mehr Wasser verbinden kann, als er aus der Lösung herauszubringen vermag. Meine Aufmerksamkeit wurde durch Herrn Dr. Lewis[1]) in Harvard auf eine Anzahl von Farbreaktionen gelenkt, die für die Richtigkeit der Theorie von den Hydraten in wässerigen Lösungen sprechen. Über einige von diesen wird in einem Überblick über meine gesamte Arbeit auf diesem Gebiete berichtet werden, der bald zur Veröffentlichung kommen wird. Eine Abänderung eines dieser Versuche ist die folgende. In eine konzentrierte Lösung von Kobaltchlorid oder -nitrat wird eine ziemlich grosse Menge kristallisiertes Chlorcalcium gebracht. Wenn man die Lösung einige Zeit schüttelt, so wird sie allmählich blau, was anzeigt, dass das Kobaltchlorid durch das Chlorcalcium anhydrisiert worden ist. Da dies sich nicht auf die Bildung eines Doppelchlorids oder das Zurückdrängen der Dissociation eines Salzes durch Zufügen eines einfachen Ions schieben lässt, so geht daraus hervor, dass Calciumchlorid sich in Lösung mit mehr als sechs Molekeln Wasser verbinden kann. Kurz, dass ein Salz in Lösung sich mit mehr Wasser verbinden kann, als es in Gestalt von Kristallwasser aus der Lösung herauszubringen vermag.

Der Hauptzweck der vorliegenden Arbeit ist, die Aufmerksamkeit auf eine neue Reihe von Erscheinungen zu lenken, die, unserer Meinung nach, in sehr engem Zusammenhange mit der Theorie von den Hydraten in wässerigen Lösungen steht.

Diese Hydrate sind nicht stabile Verbindungen, besonders nicht bei höhern Temperaturen. Dies wird durch die Tatsache gefestigt, dass sich aus den Lösungen der meisten Salze bei ihren Siedepunkten der grösste Teil des Wassers leicht abtreiben lässt. Je tiefer jedoch die Temperatur sinkt, um so stabiler werden diese Hydrate werden. Wenn nun dies in der Tat zutrifft, so müssten wir erwarten, dass ein Salz fähig sei, um so mehr Wasser aus der Lösung in Gestalt von Kristallwasser herauszubringen, je tiefer die Temperatur ist, bei der die Kristalle sich bilden.

Wenn man die Literatur unter diesem Gesichtspunkte durchsieht, so findet man eine ziemliche Menge brauchbarer Angaben, die alle nach derselben Richtung weisen. Es finden sich bereits eine grosse

[1]) Journ. Chim. Phys. (das Erscheinen steht bevor).



Anzahl Beispiele von Salzen, die mit wechselnden Wassermengen kristallisieren, angegeben. Unten sind einige von diesen angeführt, um die allgemeine Beziehung zu verdeutlichen, dass die Anzahl der Molekeln Kristallwasser um so grösser ist, je tiefer die Temperatur war, bei der das Salz auskristallisierte.

Salz	Kristallwasser	Temperatur beim Auskristallisieren
Na_2CO_3	$7 H_2O$	Warm gesättigte Lösung
Na_2CO_3	$10 H_2O$	Gewöhnliche Temperatur
$LiCl$	$2 H_2O$	+ 12·5°
$LiCl$	$3 H_2O$	— 15°
$CaCl_2$	$1 H_2O$	Je nachdem die Temperatur des Aus-
$CaCl_2$	$2 H_2O$	kristallisierens tiefer und tiefer sinkt
$CaCl_2$	$4 H_2O$	
$CaCl_2$	$6 H_2O$	
$Sr(NO_3)_2$	Anhydrid	Über + 16·8°
$Sr(NO_3)_2$	$4 H_2O$	Unter + 16·8°
$MgCl_2$	$6 H_2O$	Höhere Temperaturen
$MgCl_2$	$8 H_2O$	über + 20°
$MgCl_2$	$10 H_2O$	+ 20°
$MgCl_2$	$12 H_2O$	— 10 bis — 12°
$MgBr_2$	$4 H_2O$ }	{ + 11·5° bis
$MgBr_2$	$6 H_2O$ }	{ + 12·5°
$MgBr_2$	$10 H_2O$	— 16°
$Mg(NO_3)_2$	$2 H_2O$	Höhere Temperaturen
$Mg(NO_3)_2$	$6 H_2O$	+ 18°
$Mg(NO_3)_2$	$9 H_2O$	— 17°
$ZnCl_2$	$1 H_2O$	Höhere Temperaturen
$ZnCl_2$	$3 H_2O$	— 21°
$Zn(NO_3)_2$	$3 H_2O$	+ 36°
$Zn(NO_3)_2$	$6 H_2O$	Aus konzentrierter Lösung
$Zn(NO_3)_2$	$9 H_2O$	— 18°
$Cd(NO_3)_2$	$4 H_2O$	Gewöhnliche Temperatur
$Cd(NO_3)_2$	$9 H_2O$	+ 10° bis — 16°
$MnCl_2$	$2 H_2O$	+ 20°
$MnCl_2$	$4 H_2O$	+ 15°
$MnCl_2$	$6 H_2O$	— 21°
$MnCl_2$	$11 H_2O$	Von — 21° bis — 37°
$MnCl_2$	$12 H_2O$	— 48°
MnJ_2	$4 H_2O$	0° bis — 2·7°
MnJ_2	$6 H_2O$	— 5°
MnJ_2	$9 H_2O$	— 20°
$MnSO_4$	$3 H_2O$	+ 25° bis + 31° als Kruste
$MnSO_4$	$4 H_2O$	+ 25° bis + 31°
$MnSO_4$	$5 H_2O$	+ 15° bis + 20°
$MnSO_4$	$7 H_2O$	0° oder unter + 6°

Salz	Kristallwasser	Temperatur beim Auskristallisieren
$Ni(NO_3)_2$	$3H_2O$	+ 58° und darüber
$Ni(NO_3)_2$	$6H_2O$	— 16°
$Ni(NO_3)_2$	$9H_2O$	— 27°
$Co(NO_3)_2$	$3H_2O$	+ 56° bis + 91°
$Co(NO_3)_2$	$6H_2O$	— 22° bis + 56°
$Co(NO_3)_2$	$9H_2O$	— 29° bis — 22°
$Cu(NO_3)_2$	$3H_2O$	Bei gewöhnlicher Temperatur
$Cu(NO_3)_2$	$6H_2O$	etwa 0° bis — 10°
$Cu(NO_3)_2$	$9H_2O$	— 20° bis — 24°
$AlCl_3$	$6H_2O$	+ 2° bis + 20°
$AlCl_3$	$9H_2O$	— 8° bis + 2°
$AlBr_3$	$6H_2O$	Bei gewöhnlicher Temperatur
$AlBr_3$	$15H_2O$	— 10° bis — 18°
AlJ_3	$6H_2O$	Bei gewöhnlicher Temperatur
AlJ_3	$15H_2O$	— 18°
$FeCl_3$	Anhydrid	+ 80° und darüber
$FeCl_3$	$2H_2O$	+ 60° bis + 80°
$FeCl_3$	$2^1/_2 H_2O$	+ 40° bis + 60°
$FeCl_3$	$3^1/_2 H_2O$	+ 20°
$FeCl_3$	$6H_2O$	+ 20° bis — 16°

Es finden sich noch viel mehr Angaben über Fälle, bei denen sich die Kristallwassermenge mit der Temperatur ändert, aber oft sind die Temperaturen, bei denen die Salze auskristallisiert werden, entweder gar nicht oder nur näherungsweise angegeben.

Jedoch genügen die oben angeführten Beispiele wohl, den allgemeinen Charakter der Beziehung zwischen Kristallwasser und der Temperatur des Auskristallisierens erkennen zu lassen.

Natürlich ist es kein neuer Gedanke, dass dem Erniedrigen der Temperatur die Anzahl der Molekeln Kristallwasser gleichsinnig geht. Es muss wiederholt werden, dass die Tatsache hier wegen ihrer schwerwiegenden Bedeutung für die Theorie von den Hydraten in wässerigen Lösungen angeführt wird, die in neuerer Zeit von Jones energisch vertreten wird.

Es könnte der Gedanke aufsteigen, dass solche Tatsachen, wie sie oben angeführt wurden, wider die Beziehungen zwischen Kristallwassermenge und Gefrierpunktserniedrigung sprächen, wie sie von Jones und Getman[1]) festgestellt wurden. Eine genauere Untersuchung dieser Beziehungen wird jedoch ergeben, dass dies nicht der Fall ist.

[1]) Diese Zeitschr. **49**, 385 (1904). — Americ. Chem. Journ. **31**, 303 (1904).

Die von Jones und Getman gegebenen Kristallwassermengen für die verschiedenen Salze sind diejenigen Mengen, mit denen die verschiedenen Salze unter nach Möglichkeit vergleichbaren Versuchsbedingungen auskristallisieren. Diese sind in Wirklichkeit die bei gewöhnlicher Temperatur stabilsten Hydrate und finden sich deshalb in Literatur und Lehrbüchern als diejenigen Wassermengen angegeben, mit denen die verschiedenen Salze auskristallisieren.

Wir haben in unserm Laboratorium eine Untersuchung der Beziehung zwischen Kristallwassermenge im allgemeinen und der Temperatur des Auskristallisierens in Gang gebracht, und so schreitet denn die Arbeit an diesem Problem vorwärts. Wir haben vor, in nächster Zeit so viele Salze wie möglich in dieser Hinsicht zu untersuchen.

Wie wir aber bereits gesehen haben, finden sich bereits genügend viele wohlbeobachtete Fälle angegeben vor, dass die allgemeine Natur der Beziehung zu erkennen ist.

Wir erachten die oben ausgeführte Beweisführung als sehr wesentlich und wichtig in ihrer Verbindung mit der von Jones[1]) vorgeschlagenen Theorie von den Hydraten, um die abnormen Gefrierpunktserniedrigungen, die von konzentrierten Lösungen von Elektrolyten und auch einigen Nichtelektrolyten aufgewiesen werden, zu erklären. Die Wichtigkeit dieser Theorie der konzentrierten Lösungen steht, wie bereits betont wurde, in Verbindung mit dem Nichtstimmen der Gasgesetze bei ihrer Anwendung auf konzentrierte Lösungen. Der Hauptgrund für dies Nichtstimmen ist in der Tatsache zu suchen, dass konzentrierte Lösungen in Wirklichkeit noch viel konzentrierter sind, als man ihrem Salzgehalte nach erwarten sollte. Ein Teil des Wassers ist mit der gelösten Substanz verbunden und kann deshalb nicht mehr als Lösungsmittel dienen. Die Gesamtmenge an gebundenem Wasser ist, bei konstanter Temperatur, um so grösser, je konzentrierter die Lösung ist.

---

[1]) Americ. Chem. Journ. **23**, 103 (1900).

Chemisches Laboratorium, Johns Hopkins Universität,
Baltimore, Md. U. S. A., Februar 1905.

Reaktionsempfindlichkeit von Wasserstoffsuperoxyd.

Von

J. Precht und **C. Otsuki.**

W. J. Russell[1]) hat angegeben, dass wässerige Wasserstoffsuperoxydlösung in der Verdünnung 10^{-6} in 18 Stunden auf Bromsilber eine nachweisbare Einwirkung hat. Da in einer so stark verdünnten Lösung ein Teil des H_2O_2 zur Oxydation der im Wasser vorhandenen organischen Verunreinigungen verbraucht wird, so muss man schliessen, dass die bei der chemischen Umsetzung des Bromsilbers in Reaktion getretene Menge beträchtlich viel kleiner gewesen ist.

Bei Gelegenheit anderer Untersuchungen über Wasserstoffsuperoxyd haben wir durch Titrieren mit Kaliumpermanganat die Mengen bestimmt, die aus einer Lösung von 15·5°, enthalten in einer Schale von 24·64 qcm Fläche, an auf 0° gekühlten Glasplatten kondensiert werden. Die Ergebnisse finden sich für 3%ige und 30%ige Lösung von H_2O_2 in folgender Tabelle.

Dauer des Versuchs (in Minuten)	30% H_2O_2		3% H_2O_2	
	$^1/_{1000}$-norm. $KMnO_4$ in ccm	Entsprechende Menge H_2O_2 in g	$^1/_{1000}$-norm. $KMnO_4$ in ccm	Entsprechende Menge H_2O_2 in g
20	35·4	0·000600	3·0	0·000051
10	13·2	0·000220	2·6	0·000044
5	3·3	0·000056	1·4	0·000024
1	0·9	0·000015	1·1	0·000019

Man sieht, wie mit abnehmender Zeit die aus 30%iger Lösung kondensierte Menge schneller abnimmt als die aus 3%iger. In einer Minute sind beide Mengen nahe gleich.

Wir haben nun anderseits die Abhängigkeit der photographischen Wirkung des H_2O_2 von der Expositionsdauer für dieselben Lösungen untersucht bei Zimmertemperatur der Lösung und der photographischen

[1]) Proc. Roy. Soc. **64**, 409 (1899).

Platte. Die Kurven, welche die Beziehung zwischen Schwärzung der Platten (relativer Dichtigkeit) und Expositionszeit darstellen[1]), zeigen bei langen Zeiten stärkere, bei kurzen geringere Wirkung für 30%ige Lösung und schneiden sich infolgedessen bei abnehmender Zeit an einem Punkte, der unter den von uns angewandten Bedingungen einer Expositionszeit von 7·6 Stunden entspricht. Hier ist die Wirkung beider Lösungen die gleiche. Nun zeigt aber obige Tabelle sehr nahe gleiche Kondensation aus beiden Lösungen für eine absolute Menge H_2O_2 von 0·000 02 g. Es liegt also nahe, diese Menge für den Gleichheitspunkt der photographischen Kurven als wirksam anzunehmen.

Dann lässt sich die kleinste Menge H_2O_2 berechnen, die noch durch ihre Reaktion auf Bromsilbergelatine nachweisbar ist. Eine bemerkbare Einwirkung wurde schon in einer Sekunde erhalten. Setzen wir also die verdampfte Menge der Zeit proportional, so würde die entsprechende Menge H_2O_2, die auf diese Weise nachgewiesen werden kann, $0{\cdot}7.10^{-9}$ g betragen. Da die verdampfte Menge in Wirklichkeit schneller wächst als die Temperatur, so ist dieser Wert eher zu gross als zu klein.

Wir können noch eine andere Rechnung anstellen. Von 24·6 qcm Oberfläche ist in einer Minute bei 15·5° Temperaturdifferenz 0·000 02 g H_2O_2 verdampft, also bei 1° Temperaturdifferenz weniger als der 15·5te Teil, das ist 0·0000015 g H_2O_2 in einer Minute bei gleicher Fläche. Bei den photographischen Versuchen betrug die Oberfläche 3·3 qcm, das ist der 7·5te Teil von 24·6; demnach wäre von dieser Fläche pro Minute nur 0·000 000 17 g H_2O_2 verdampft oder pro Sekunde 3.10^{-9} g. Wie erwähnt, gab aber die photographische Platte schon in einer Sekunde einen deutlichen Eindruck, diese Menge war also nachweisbar.

Endlich haben wir noch folgenden Versuch ausgeführt. In einem Dunkelzimmer von 575 cm Länge, 340 cm Breite und 565 cm Höhe wurde mit Hilfe eines Luftstroms 1 ccm H_2O_2 30% verdampft. Es sind demnach in einem Raum von rund $11{\cdot}10^7$ ccm 0·3 g H_2O_2 verteilt, das heisst, in 1 ccm des Raumes befindet sich die H_2O_2-Menge $0{\cdot}3/11{\cdot}10^7$ oder $3{\cdot}10^{-9}$ g. In der Tat bekamen wir in diesem Raume in zehn Minuten einen sehr deutlichen Eindruck auf einer photographischen Platte, deren Glasseite an einer Stelle auf 0° abgekühlt war.

Alle drei Methoden geben also für die Reaktionsempfindlichkeit des Wasserstoffsuperoxyds Werte, die der Grössenordnung nach vollkommen übereinstimmen.

Vergleichen wir diese Empfindlichkeit mit der anderer chemischer

---

[1]) J. Precht und C. Otsuki, Drud. Ann. **17**, 890 (1905).

Reaktionen, so wäre zunächst hinzuweisen auf Versuche von Bredig und Müller von Berneck[1]), nach denen 3.10^{-9} g Platin hinreichend sind, die Zersetzung des H_2O_2 katalytisch zu beschleunigen. Ferner sei erinnert an die Flammenreaktion des Natriums, die ebenfalls bei 3.10^{-9} g deutlich ist. Übertroffen werden diese Empfindlichkeiten wohl nur durch die Wirkung des Merkaptans auf den Geruchssinn, denn dabei werden nach Emil Fischer und F. Penzoldt[2]) noch 2.10^{-12} g wahrgenommen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **31**, 276 (1899).
[2]) Lieb. Ann. **238**, 135 (1887).

Hannover, Physikalisches Institut der Königl. Technischen Hochschule,
14. April 1905.

Referate.

22. Über die radioaktive Emanation der Wasser- und Ölquellen von F. Himstedt (Ber. der Naturforsch.-Ges. zu Freiburg i. Br. 14, 181—189. 1903). Verf. untersucht eine Anzahl Quellwässer, Thermalquellen und Erdölquellen und findet, dass dieselben Emanation enthalten, wie das Wasserleitungswasser. Die Emanation wird an die Luft abgegeben oder von der Luft durch Wasser und Petroleum aufgenommen, wobei sich ein Gleichgewichtszustand herstellt, für den, wie bei gewöhnlichen Gasen, ein Absorptionskoeffizient massgebend ist. Dieser ist für Petroleum etwa zwanzigmal so gross wie für Wasser. Der Umstand, dass die Emanation der Quellen und der Bodenluft dieselbe Abklingungskonstante besitzt, wie diejenige des Radiums, ausserdem sich auch wie diese bei etwa -150^0 kondensiert, lässt vermuten, dass entweder Radium in der Erde weit verbreitet ist, oder dass es andere Stoffe von grosser Verbreitung gibt, die dieselbe Emanation erzeugen wie Radium. *Baur.*

---

23. Chemisches Gleichgewicht und Temperaturgefälle von W. Nernst (Boltzmann-Festschrift, S. 904—915. 1904). Betrachtet man ein System reagierender Gase in einer Röhre, längs welcher ein steiles Temperaturgefälle herrscht, so wird wegen der Verschiebung des chemischen Gleichgewichts mit der Temperatur der Partialdruck jedes der reagierenden Gase in jedem Querschnitt ein anderer sein. Hierdurch wird eine Diffusionsströmung veranlasst, derart, dass die endotherm gebildeten Stoffe mit dem Temperaturgefälle, die exotherm gebildeten demselben entgegenwandern. Der stationäre Zustand, der sich unter dem Einfluss der Diffusion in jedem Querschnitt einstellt, ist offenbar verschieden von dem chemischen Gleichgewicht, welches sich der jeweiligen Temperatur entsprechend einstellen würde, wenn es von der Wirkung eines Temperaturgefälles befreit gedacht wird. Der mathematische Ansatz des Diffusionsstroms und des denselben kompensierenden chemischen Umsatzes führt im stationären Zustand für jede Molekülart zu einer Gleichung:

$$D_1 \frac{d^2 p_1}{d x^2} + R T (k c_1^{n_1} c_2^{n_2} \cdots - k' c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \cdots) = O,$$

wo D_1 den Diffusionskoeffizienten der betreffenden Molekülart, p_1 deren Partialdruck im Querschnitt x, die indizierten c die Konzentrationen der reagierenden Molekülgattungen daselbst, T die zugehörige absolute Temperatur, R die Gaskonstante und k und k' die Koeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit im Sinn und Gegensinn bedeuten. Diese Gleichung enthält die vollständige Theorie der Devilleschen kaltwarmen Röhre, sowie der Flammen, Funkenentladungen, Geisslerschen Röhren und dergleichen.

Da die dem Wärmegefälle entgegenwandernden Molekülarten eine endotherme, die andern eine exotherme Umwandlung erleiden, so wird ersichtlich,

dass in den betrachteten Gebilden fortdauernd eine gewisse Wärmemenge durch den Querschnitt wandert, d. h. es lagert sich über die gewöhnliche Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches noch eine neuartige, welche sehr grosse Werte annehmen kann. Verf. findet für Stickstoffdioxyd die Wärmeleitung K unter dem Einfluss der Dissociation zu:

$$K = K_1 - \frac{DQ}{RT}\frac{dp}{dT},$$

wo K_1 die Wärmeleitung des Gases bedeutet, die man beobachten würde ohne Dissociation, und die Verf. in erster Annäherung derjenigen der Kohlensäure gleich setzt. D ist der Diffusionskoeffizient des N_2O_4 gegen NO_2. Verf. berechnet denselben unter wahrscheinlichen Annahmen aus bekannten Daten zu $D = 0{\cdot}046$. Q ist die Dissociationswärme bei konstantem Druck. Das Gefälle p des Partialdrucks des N_2O_4 mit der Temperatur T lässt sich durch messbare Grössen, nämlich den Gesamtdruck P, den Dissociationsgrad α und die Dissociationswärme bei konstantem Volumen Q_0 ausdrücken, wodurch obige Gleichung übergeht in:

$$K = K_1 + \frac{DQ_0P}{RT^2}\left(1 + \frac{RT}{Q_0}\right)\left(\frac{Q_0}{RT} + 1\right)\frac{\alpha - \alpha^3}{(1+\alpha)^2}.$$

Verf. rechnet nach dieser Formel die Wärmeleitung K des dissociierenden Stickstoffdioxyds für verschiedene Temperaturen aus und findet eine überraschende Übereinstimmung mit den Werten, die von Magnanini und Malagnini (Rendic. Accad. dei Lincei, 4. Juli 1897, S. 22) und von Magnanini und Zunino (Gazz. chim. **30**, 405. 1900) durch den Versuch ermittelt wurden. Es erreicht die Wärmeleitung des Stickstoffdioxyds im mittlern Dissociationsgebiete diejenige des Wasserstoffs. *Baur.*

---

24. Über die minimale Schichtdicke des katalytisch wirkenden Quecksilbers von G. Bredig und L. Weinmayr (Boltzmann-Festschrift. Leipzig, Barth. 1904). Die Verff. messen die Zeitdauer der katalytischen Zersetzung von verdünnten wässerigen Hydroperoxydlösungen durch metallisches Quecksilber und finden sie der benetzten Quecksilberoberfläche umgekehrt proportional. Nun erzeugen sie durch Wirkung von kolloidem Gold auf Sublimat eine Lösung von kolloidem Quecksilber und vergleichen den damit erzielten katalytischen Effekt mit dem der Oberfläche kompakten Quecksilbers. Es findet sich, dass $2 \cdot 10^{-5}$ g Quecksilber, niedergeschlagen auf $3 \cdot 10^{-5}$ g kolloiden Goldes, enthalten in 30 ccm Wasser, ebenso schnell katalysiert wie 56 qcm kompakte Quecksilberoberfläche. Macht man nun die Annahme, dass der Vorgang der Legierung des Quecksilbers mit dem Golde wesentlich langsamer verläuft, wie derjenige von dessen Niederschlagung, so können wir aus der Masse des Quecksilbers und aus seinem spezifischen Gewicht die Dicke der das Gold umhüllenden Quecksilberschicht berechnen. Nimmt man die Goldteilchen als Lamellen an, das darauf ausgebreitete Quecksilber demgemäss als ebene Schicht, so findet man deren Dicke zu $3 \cdot 10^{-8}$ cm. Die Verff. überzeugen sich durch entsprechende Rechnung, dass dieser Wert merklich gleich auch herauskommt, wenn man die Goldteilchen sich kugelförmig vorstellt.

Von anderer Seite her lässt sich dieser Wert kontrollieren, indem man einerseits von der Erfahrung Gebrauch macht, dass $2 \cdot 10^{-6}$ g Quecksilber (auf die vorerwähnte Gold- und Flüssigkeitsmenge) keine katalytische Wirkung mehr erkennen

lassen, anderseits für die Grösse der (kugelförmig gedachten) Goldteilchen einen maximalen Wert einsetzt. Da letztere mikroskopisch unsichtbar sind, so kann ihr Radius $0{\cdot}5 \,.\, 10^{-5}$ cm keinesfalls übersteigen. Damit ergäbe sich die minimale Schichtdicke des Quecksilbers zu $1{\cdot}5 \,.\, 10^{-7}$ cm, was also einen obern Grenzwert vorstellt. *Baur.*

---

25. **Über den Einfluss der Zähigkeit auf die Kapillarkonstanten bei Essigsäure—Wassermischungen** von Leo Grunmach (Boltzmann-Festschrift, 1904, S. 460—468). Verf. prüft an Essigsäure—Wassermischungen durch Erregung von Kapillarwellen in deren Oberfläche mit Hilfe von Stimmgabeln die in der Überschrift aufgeworfene Frage, kann jedoch einen gesetzmässigen Zusammenhang zwischen Zähigkeit und spezifischer Kohäsion oder Oberflächenspannung nicht erkennen. Während die Zähigkeit der Gemische durch ein Maximum geht, nimmt deren Oberflächenspannung mit wachsendem Gehalt an Essigsäure beständig ab. *Baur.*

---

26. **Beiträge zur Kenntnis von den Erscheinungen der Phosphoreszenz.** Habilitationsschrift von A. Dahms (Leipzig 1903, 43 S.). Nach E. Becquerel besteht ein Gegensatz zwischen kurzwelligen phosphoreszenzerregenden und langwelligen phosphoreszenzvernichtenden Strahlen. Verf. erbringt für BaS (mit Bi) und SrS (mit Cu) durch Versuche den Nachweis, dass die alte Becquerelsche Auffassung dahin zu korrigieren ist, dass auch die erregenden Strahlen bei geeigneten Versuchsbedingungen eine Phosphoreszenz vermindernde Wirkung auszuüben vermögen. Strahlen bestimmter Wellenlänge erhöhen die Phosphoreszenz oder setzen diese herab, je nach der Stärke der schon vorhandenen Phosphoreszenz. Man muss daher sagen: „Treffen Strahlen bestimmter Wellenlänge und bestimmter Intensität auf einen phosphoreszenzfähigen Körper, so stellt sich ein bestimmtes Strahlungsgleichgewicht her zwischen der auffallenden Strahlung einerseits, und der Phosphoreszenzstrahlung anderseits." Chemisch sieht das so aus, als ob der phosphoreszenzfähige Körper aus zwei ineinander umwandelbaren Systemen, A und B, bestünde, deren Gleichgewicht durch die erregenden Strahlen verschoben wird, so dass etwa der Vorgang $A \rightarrow B$ stattfindet. Diffundiert das gebildete B vom Lichte weg, so muss in der Tiefe alsbald der Vorgang $B \rightarrow A$ eintreten, der seinerseits mit der Emission des Phosphoreszenzlichts verbunden zu denken ist. Dies führt zu stationären Gleichgewichtszuständen. Die weitern Eigentümlichkeiten der Phosphoreszenzerregung und -auslöschung ergeben sich aus der Beeinflussung der Geschwindigkeit, mit der beide inverse Vorgänge stattfinden, durch das Licht, die Wärme und sonstige Einflüsse.

E. Becquerel hatte die Phosphoreszenzvernichtung durch langwellige Strahlen auf deren thermische Wirkung zurückgeführt. Verf. zeigt demgegenüber, dass beim Zinksulfid jedenfalls Auslöschungen vorhanden sind, welche nicht auf Wärmewirkung zurückgeführt werden können; ferner, dass der Auslöschung nicht immer eine kurze Anfachung vorherzugehen braucht, so dass das Becquerelsche Theorem, wonach ein Phosphor bei seinem Abklingen immer dieselbe Menge Licht aussendet, in seiner Allgemeinheit nicht haltbar ist. *Baur.*

---

27. Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der optischen Eigenschaften der Oxyde einiger edlen Metalle. Dissertation von P. Graeser (Leipzig, 1903, 52 S.). Verf. zerstäubt Drähte aus Platin, Gold, Palladium und Silber durch elektrische Funkenentladung in verdünnter Luft. Dabei entstehen Oxyde dieser Metalle. Für Platin liess sich dies exakt nachweisen, indem der Zerstäubungsniederschlag gewogen und durch Reduktion mit Wasserstoff analysiert werden konnte. Das entstandene Oxyd hat die Formel PtO_2. Es bildet sich aus dem Metall und Sauerstoff vom Druck 2 bis 0·01 mm *Hg*. Lässt man die Entladung im geschlossenen Raum lange genug durchgehen, so wird schliesslich aller Sauerstoff verbraucht. Das Oxyd ist in der Durchsicht braun bis rotbraun und noch bei 1800 $\mu\mu$ Dicke etwas durchsichtig. Das Oxyd ist an der Luft vollkommen beständig, beim Erhitzen an der Luft auf dem Sandbade wird es nur unvollständig reduziert. In neun Stunden wurde durch Zerstäubung 0·015 g Oxyd erhalten. Hierdurch erhalten unsere Kenntnisse von der Oxydation des Platins, die für die katalytischen Eigenschaften desselben und für gewisse Erscheinungen an Platin—Sauerstoffelektroden von Bedeutung sind, eine willkommene Bereicherung.

Ein Golddraht gibt bei der Zerstäubung einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher im Unterschied zum Platin unbeständig ist. Er verwandelt sich durch Erwärmung in ein blauviolettes Pulver, das sich bei langem Liegen oder Erwärmen weiter verändert und durch Blau und Blaugrün schliesslich purpurfarbig wird. Ausserdem ist das braune Pulver lichtempfindlich; es wird im Licht ebenfalls violett. Dies erinnert an die Beobachtungen von Bose und Kochan (**38**, 28), wonach anodisch polarisierte Goldelektroden lichtempfindlich sind. Der braune unbeständige Stoff ist wahrscheinlich ein Goldoxyd, das bei der elektrischen Zerstäubung wohl aus intermediär gebildetem Ozon und Gold entsteht. Ob das violette Reduktionsprodukt Gold oder Goldoxyd ist, wäre noch festzustellen.

Palladium gibt bei der Zerstäubung ein tief dunkelbraunes, ebenfalls lichtempfindliches Oxyd.

Mit Silberdraht erhält man Zerstäubungen wechselnder Beschaffenheit, teils hellbraune, teils dunkelbraune Niederschläge, die an der Luft und am Licht veränderlich sind, insbesondere beim Erhitzen zu „weissgelbem“ Pulver zerfallen (Silber?), welche Umwandlung „oft von auffälligen, grüngelben Lichterscheinungen begleitet“ ist. Ob das braune Zerstäubungsprodukt Silberoxyd oder Silberoxydul ist, steht dahin.

Des Verf. eigentliche Arbeit bestand darin, die Brechungsexponenten der genannten Zerstäubungen zu bestimmen, eine Aufgabe von wesentlich physikalischem Interesse. *Baur.*

---

28. Über die Entstehung der elektrischen Gasspektra von J. Stark (Drud. Ann. **14**, 506—538. 1904). Verf. beschreibt folgenden interessanten Versuch. In einer halbringförmigen evakuierten Glasröhre befinden sich an den Enden zwei Quecksilbermassen, zwischen denen man den Gleichstrom einer Batterie übergehen lassen kann. Bei starker Stromstärke (2—5 Amp.) tritt ein rötlichweisses Leuchten ein, das aus dem Linienspektrum des Quecksilbers besteht. Bei schwachem Strom (10—0·1 Milliamp.) sieht man in der positiven Lichtsäule ein grünes Leuchten, hervorgebracht durch das Bandenspektrum, während die weisslichrote negative Lichtsäule wieder das Linienspektrum aufweist. Im positiven grünen Raum bleibt die Temperatur unter 300°. Im negativen weisslich-

roten Raum ist sie höher wegen des dort herrschenden grössern Spannungsgefälles. Die grüne Lichtsäule ist von der weisslichroten durch einen dunklen Raum getrennt. Erhitzt man die Quecksilberkathode mit einem Gasbrenner, so schreitet das rötlichweisse Leuchten nach der Anode zu vorwärts. Bringt man nun an dem Gefäss ein seitliches Ansatzgefäss an, das mit dem Halbring durch eine etwas enge Röhre verbunden ist, so findet in dieses Ansatzgefäss hinein eine Destillation des leuchtenden Quecksilberdampfes statt, und man kann dessen Bahn mit dem Auge wahrnehmen. Befindet sich der Ansatz über der grünen Lichtsäule, so sieht man grünen Dampf hineinströmen und umgekehrt. Verf. bringt nun in dem seitlichen Gefäss auf dem Weg, den der leuchtende Dampf nimmt, zwei einander gegenüberstehende Elektroden an und erzeugt zwischen ihnen ein elektrisches Feld. Dann sieht man, dass der grün leuchtende Dampf von dem elektrischen Feld unbeeinflusst bleibt, während der weisslichrote von der Kathode abgestossen wird.

Dieses Phänomen erklärt der Verf. folgendermassen. Beim Erhitzen eines Gases tritt eine Dissociation der elektrisch neutralen Gasmoleküle in negative Elektronionen und positive Atom- (bzw. Mol-)ionen ein. Diese Ionen fliegen nach den Vorstellungen der kinetischen Gashypothese hin und her. Stösst ein Elektronion an ein Atomion, so gerät dieses in Erschütterung. Das Verklingen dieses Zitterns ruft Wellen hervor, welche man im Linienspektrum der Gase vor sich hat. Das Aufhören des rötlichweissen Leuchtens in der Nähe der Kathode des Ansatzgefässes ist dann so zu deuten, dass im elektrischen Feld die negativen Elektronionen herauselektrolysiert werden, so dass sie auf die positiven Atomionen nicht mehr stossen können, deren Erschütterungen dann rasch verklingen. — Bandenspektren anderseits sollen entstehen, wenn die Bindung von negativem Elektron und positivem Restatom nur erst gelockert, aber noch nicht aufgehoben ist. Wird ein solches „nahezu, aber nicht ganz ionisiertes" System erschüttert, so gewinnt man Wellen, welche Bandenspektren sind. Namentlich bei der allmählichen völligen Anlagerung des Elektronions an seinen positiven Rest, also bei der Rückbildung des neutralen Atoms (oder Moleküls) soll es zur Emission des Bandenspektrums kommen.

Verf. folgert, dass für Gase, welche durch elektrische Entladung leuchten, das Kirchhoffsche Gesetz nicht gelten könne, indem das Spannungsgefälle den Elektronionen einen Antrieb erteilt, unter dessen Wirkung ihr Stoss gegen die positiven Reste stärker wird, als es nach Massgabe ihrer Temperatur allein der Fall wäre, so dass also auf dem Umwege über kinetische Energie elektrische in strahlende Energie verwandelt wird, und mithin keine reine Temperaturstrahlung vorliegen könne. Verf. meint, das elektrisch durchströmte Gas befinde sich nicht im Temperaturgleichgewicht. „Schliessen wir das elektrisch durchströmte Gas in einem bestimmten Moment zwischen absolut spiegelnde, thermisch nicht leitende Wände ein, unter gleichzeitiger Fortnahme des elektrischen Feldes, so bleibt der Zustand des Gases nicht konstant, sondern ändert sich so lange, bis sich der Zustand der rein thermischen Temperaturverteilung hergestellt hat." — Experimentell ist diese Vermutung, wenn sie für die Gesamtheit der elektrisch glühenden Gase ausgesprochen wird, nicht erwiesen, kaum nahe gelegt. *Baur.*

---

29. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stassfurter Salzlagers. XXVII: Die künstliche Darstellung von Pinnoit von J. H. van't Hoff und G. Bruni (Sitzungsber. Akad. Berl. 1902, 805—807). Durch Sättigen von Borsäurelösung mit Magnesia erhält man ein neues Salz: $MgO . 3B_2O_3 . 7H_2O$. Durch doppelte Zersetzung von Chlormagnesium mit Borax erhält man in der Wärme ein amorphes Borat der Zusammensetzung: $MgO . B_2O_3 . 8H_2O$. Aus dem Filtrat daraus kristallisiert beim Einengen ein Salz: $MgO . B_2O_3 . 4H_2O$, welches dem Pinnoit schon sehr nahe steht. Wird dieses mit konzentrierter Chlormagnesiumlösung auf dem Wasserbad erwärmt und mit Pinnoit, $MgO . B_2O_3 . 3H_2O$ geimpft, so erhält man Pinnoit in feinen Nadeln. Durch Zusammenziehung der einzelnen Operationen gelangen die Verff. zur folgenden Darstellungsvorschrift für Pinnoit: 100 g Borax in 450 g Wasser werden mit 53 g Chlormagnesiumhexahydrat in 50 g Wasser zusammengebracht, 70 g des letztern Salzes dazugetan und auf dem Wasserbad 60 g Wasser verdampft. Dann wird mit Pinnoit geimpft und in der Wärme zur Kristallisation stehen gelassen. Nach fünf Tagen ist dieselbe beendet. *Baur.*

---

30. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XXVIII: Die künstliche Darstellung von Kaliborit von J. H. van't Hoff (Sitzungsber. Akad. Berl. 1902, 1008—1012). Da der Kaliborit ($KMg_2B_{11}O_{19} . 9H_2O$) in den Salzlagern neben Pinnoit ($MgO . B_2O_3 . 3H_2O$) und Kainit auftritt, so ist anzunehmen, dass er aus diesem entstanden ist bei Gegenwart einer an Kainit gesättigten Lösung. Diese Vermutung wurde durch den Dilatometerversuch bestätigt, indem Pinnoit mit derjenigen der in Betracht kommenden Lösungen benetzt wurde, deren Dampfdruck am grössten ist. Dies ist Lösung P im grossen Diagramm (Sättigung an Kainit, Chlorkalium, Chlornatrium und Leonit). Die Umwandlung war bei 100° die erwartete. Doch entstand der Kaliborit in unsicher erkennbarer Form. Um hierin weiter zu kommen, lässt der Verf. auf eine Lösung, worin Pinnoitbildung stattfindet, Borsäure und Chlorkalium einwirken. Er bemerkt dazu, dass dieses Verfahren allgemeine Bedeutung besitzt zur Darstellung von Mineralien, welche als Umwandlungsprodukte von andern auftreten, da die direkte Umwandlung des einmal gebildeten Minerals häufig auf hartnäckigen Widerstand stösst. Verf. leitet die Pinnoitbildung ein, indem zu Magnesiumboratoktohydrat (aus Borax und Chlormagnesium) Chlornatrium bei 100° zugesetzt wird und darauf Chlorkalium und Borsäure. Nach einem Tage wurde eine reichliche Kristallisation (in Rhombenform) erzielt, die nach Analyse, spez. Gewicht und Ausbildung Kaliborit war. Durch Weglassung des Chlornatriums kann man die Darstellungsweise vereinfachen, doch scheint für die Formentwicklung seine Gegenwart begünstigend zu wirken (dasselbe dürfte auch für Silikate gelten. Der Ref.). Die schliessliche Darstellungsvorschrift lautet: 65 g Borsäure, 29 g Kali in 464 g Wasser lösen und 53 g $MgCl_2 . 6H_2O$ in 50 g Wasser zugeben, die Mischung in der Porzellanflasche auf 100° erwärmen und nach und nach 30 g Borsäure und 144 g Chlorkalium zusetzen. Die Ausscheidung des Kaliborits ist in zehn Tagen beendet. — Auch unmittelbar aus Kalium- und Magnesiumborat kann man Kaliborit erhalten; doch in weniger charakteristischer Ausbildung.

Baur.

---

31. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XXX: Die isomorphen Mischungen: Glaserit, Arkanit, Aphtalose und Natronkalisimonyit von J. H. van 't Hoff und H. Barschall (Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch., Berlin, 1903, 359). Es wird festgestellt dass der Glaserit, $NaK_3(SO_4)_2$, Natriumsulfat in isomorpher Beimengung aufzunehmen vermag, und zwar bis zu 28 % bei 25° und 38 % bei 60°. Diese isomorphen Mischungen kommen in der Natur vor und werden als Minerale mit Aphtalit (enthält etwa 75 % Kaliumsulfat) und Arkanit (enthält etwa 62 % Kaliumsulfat) bezeichnet. Das beim Einengen des Meerwassers bei 25° entstehende Natrium—Kaliumsulfat bekommt damit die ungefähre Formel: $(1{\cdot}33\,K\,0{\cdot}67\,Na)SO_4$. Die Ausstrahlung der Kristallisationsbahnen, die sich über das Glaseritfeld in van 't Hoffs grossem Diagramm hinziehen, erhält durch diese Ermittlungen eine kleine Abänderung gegen früher (vgl. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch., Berlin, 1901, 1043).

Ähnlich zeigte zich, dass der Astrakanit etwa 2 % Kalium, bezogen auf die im Astrakanit enthaltene Menge Natrium, isomorph aufnehmen kann, wodurch er in den sogen. Kalinatronsimonyit übergeht. Ausserdem vermag der Leonit eine gewisse Menge Natrium isomorph aufzunehmen, so dass seine Zusammensetzung unter den Bedingungen, unter denen er beim Eintrocknen des Meerwassers bei 25° auftritt, durch die folgende Formel darzustellen ist:

$$Mg\,(1{\cdot}52\,K\,0{\cdot}48\,Na)\,(SO_4)_2\,4\,H_2O.$$

Die früher angegebenen Grenzen des Leonitfeldes werden durch diese Verbesserung nicht berührt.

Baur.

---

32. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XXXI: Die untere Temperaturgrenze der Bildung von Vanthoffit bei 46° von J. H. van 't Hoff und G. Just (Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch., Berlin, 1903, 499). Nachdem zunächst durch Darstellung des Löweïts unter genau eingehaltenen Bedingungen dessen Formel dahin sichergestellt wird, dass dieselbe zu schreiben ist: $Mg_2Na_4(SO_4)_4 5 H_2O$, suchen die Verff. die tiefste Bildungstemperatur des Vanthoffits, $MgNa_6(SO_4)_4$, unter den in den natürlichen Salzlagern gegebenen Bedingungen auf. Da es sich um eine Umwandlung des Astrakanits und Natriumsulfats handelt, so ist diejenige an diesen Salzen gesättigte Lösung aufzusuchen, welche die geringste Tension hat. Dies findet bei gleichzeitiger Gegenwart von Glaserit (und Chlornatrium) statt. Man hat demnach den Dampfdruck von Astrakanit, Natriumsulfat, Vanthoffit zu vergleichen mit dem der gesättigten Lösung von Astrakanit, Natriumsulfat, Glaserit, Chlornatrium (Lösung S im grossen Diagramm). Die Verff. finden Gleichheit der Dampfspannung und damit den tiefsten Umwandlungspunkt von Astrakanit, Natriumsulfat in Vanthoffit bei 46°.

Im Anschluss daran wird die höchste Temperatur aufgesucht, bis zu der Astrakanit bestehen kann. Dazu wäre die an Astrakanit, Natriumsulfat, Chlornatrium gesättigte Lösung grösster Tension (Lösung H im grossen Diagramm) zu vergleichen mit dem Dampfdruck von Löweït. Indessen zeigt jene Lösung bei 48° eine Umwandlung, indem an Stelle von Natriumsulfat der Vanthoffit tritt. Mit dieser Abänderung in ihren Bodenkörpern gewinnt sie mit dem Löweït identische Tension bei 58½°. Oberhalb dieser Temperatur verschwindet der Astrakanit.

Baur.

---

33. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XXXII: Die obere Existenzgrenze von Schönit, Magnesiumsulfathepta- und -hexahydrat, Astrakanit, Leonit und Kainit bei Anwesenheit von Steinsalz von J. H. van't Hoff und W. Meyerhoffer (Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch., Berlin, 1903, 678). Nachdem schon früher die untern Existenzgrenzen von Langbeinit, Löweït, Vanthoffit bei bzw. 37, 43, 46° für die in Steinsalzlagern bestehenden Bedingungen ermittelt worden waren, und desgleichen die obern Existenzgrenzen von Glaubersalz und Astrakanit bei bzw. 18 und 59°, vervollständigen die Verff. die Kenntnis der Paragenese in Steinsalzlagern durch Ermittlung der noch übrigen obern Existenzgrenzen der vorkommenden Minerale und finden für die höchsten Temperaturen der Umwandlung von:

Reichhardtit in Hexahydrat	31°
Magnesiumsulfathexahydrat in Kieserit	35·5°
Schönit in Leonit	26°
Leonit in Langbeinit	61·5°
Kainit in Hartsalz	83°.

Die Methode der Ermittlung dieser Temperaturen besteht darin, dass von den verschiedenen an den betreffenden Salzen gesättigten Lösungen diejenige ausgesucht wird, welche die grösste Tension hat. Diese kennzeichnet sich im grossen van't Hoffschen Diagramm als diejenige, von der die Kristallisationsbahnen ausstrahlen, da bei fortschreitender Kristallisation die Tension nur sinken kann. Die Tension dieser Lösungen wird im Tensimeter verglichen mit derjenigen der jeweiligen Umwandlungsprodukte. Bei der gesuchten Temperatur werden beide einander gleich. *Baur.*

---

34. Zur Kenntnis der Assimilationsvorgänge. I. von H. Euler (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3411—3418. 1904). Verf. nimmt eine Untersuchung des Gleichgewichts $CO_2 + H_2O = COH_2 + O_2$ im Licht in Aussicht und hat als Voruntersuchung hierzu nachgeprüft, ob Formaldehyd in grünen Blättern nachweisbar ist. In der Tat konnte er die Angabe Polaccis, dass das Destillat grüner Blätter Reaktionen auf Formaldehyd gibt, bestätigen. Verf. entnimmt der Literatur die Angabe, dass Formaldehyd von Pflanzen im Lichte nicht verarbeitet werde. In dieser Frage liegen inzwischen Versuche von Bouilhac und Giustianini (Compt. rend. **136**, 1155. 1903) vor, wonach Keimpflanzen von weissem Senf Formaldehyd assimilieren. Verf. lässt die Frage, ob die Chlorophyllsubstanzen auch ausserhalb der lebenden Zellen assimilieren, unentschieden. Doch darf hier der Versuch Molischs herangezogen werden, wonach getrocknete, also „tote" Lamiumblätter, mit Wasser zerrieben, noch zu assimilieren vermögen (Bot. Ztg. 1904, Abt. I, 1—10).

Ferner widerlegt Verf. die Deutung eines Versuchs von A. Bach, der beobachtete, dass aus einer Lösung von Uranylacetat ein Niederschlag von Uranohydroxyd sich abscheidet, wenn die Lösung im Licht steht und von Kohlensäure durchströmt wird. Bach hatte hierbei eine chemische Veränderung der Kohlensäure angenommen, indessen weist Verf. nach, dass die Wirkung derselben nur in dem Verjagen des Sauerstoffs der Lösung besteht, und dass sie von andern indifferenten Gasströmen mit gleichem Erfolg ersetzt werden kann. Sehr interessant ist, dass, wie Verf. feststellt, die photochemische Reduktion des Uranylsalzes durch

einen mässigen Sauerstoffpartialdruck begrenzt wird. — Einen weitern Versuch Bachs zur Reduktion der Kohlensäure im Licht weist Verf. als durch das benutzte Reagens vorgetäuscht nach. — Demnächst will Verf. feststellen, ob die Oxydation von Formaldehyd durch Sauerstoff im Licht bei Gegenwart von Katalysatoren (Platinschwarz) begrenzt ist. *Baur.*

---

35. Einige Versuche über die Imbibition des Sandes durch Flüssigkeiten und Gase von W. Spring (Bull. soc. belge de géologie **17,** 13—33. 1903). Unter diesen Versuchen von wesentlich geologischem Interesse sei als chemisch interessant hervorgehoben, dass feiner Sand aus gesättigter wässeriger Kohlensäurelösung bei 25 % Kohlensäure austreibt, ferner, dass eine Lösung gleicher Teile von Propionsäure und Wasser durch Sand in ihrer Zusammensetzung so geändert wird, dass die überstehende Flüssigkeit 10 % Propionsäure mehr enthält. Beides zeigt, dass Sand mit grosser Gewalt Wasser adsorbiert. Benetzt man Sand mit Benzol und schüttelt denselben danach mit Wasser, so wird ersteres durch letzteres aus der Oberfläche des Sandes verdrängt. *Baur.*

---

36. Über die Wirkung auxochromer Gruppen von Hugo Kauffmann (Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie. II. Heft 6. 1903). Verf. sucht über die Konstitution des Benzolringes in Benzolderivaten Anhaltspunkte zu gewinnen, indem er davon ausgeht, dass sich nur die aminhaltigen und mehrfach hydroxylierten (auxochrom substituierten) Benzolderivate unter der Wirkung von Teslaströmen zum Leuchten bringen lassen. Dies sind aber gerade diejenigen Verbindungen, für welche die chinoide Benzolformel (nach Dewar) zutrifft. Da nun Farbstoffe durch Teslaströme nicht leuchtend werden, so bleiben für diese die Formel Kékulés oder die zentrische Formel von Claus. Verf. entscheidet sich für erstere, da die Farbigkeit nach Johannes Thiele mit einer Häufung von Doppelbindungen in Beziehung stehen soll. Die zentrische Formel bleibt dann übrig für die negativierende Chromophore (SO_2, NO_2) enthaltenden Benzolabkömmlinge. *Baur.*

---

37. Über die Herstellung und den Gebrauch der Pentanthermometer von R. Rothe (Mitteil. d. phys.-techn. Reichsanstalt. Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1904, 47—53). Es wird festgestellt, dass die Ausdehnungskoeffizienten verschiedener Proben des Kahlbaumschen technischen Pentans bis auf 0·4 % übereinstimmen, und eine Tabelle mitgeteilt, welche die Werte $\alpha t + \beta t^2$ der Ausdehnungsformel $V_t = V_0(1 + \alpha t + \beta t^2)$ von 10 zu 10° zwischen 0 und —200° enthält. Danach lassen sich die für die Herstellung der Pentanthermometer nötigen praktischen Vorschriften leicht herleiten.

Durch Vergleich von Pentanthermometern mit einem Platinwiderstandsthermometer findet sich, dass man mit jenen bei —190° mit einer Genauigkeit von etwa ± 0·02° messen kann. Zu beachten ist, dass bei steigendem Faden abgelesen wird, keine Strahlungsquelle (Glühlampe) in nächster Nähe sich befindet, und die Abkühlung des Thermometers von —150° abwärts genügend langsam vorgenommen worden ist, um zu vermeiden, dass in der Kapillare Flüssigkeitsreste hängen bleiben. *Baur.*

---

38. Pyrometrische Untersuchungen an Nernstlampen und Hohlkörpern aus Nernstmasse von F. Kurlbaum und Günther Schulze (Verhandl. d. d. physik. Ges. 5, 427—434. 1904). Durch Vergleich des Spektrums eines Nernstfadens mit dem des schwarzen Körpers wird erkannt, dass ersterer im Grün eine selektive Emission besitzt. Reguliert man die Stromzufuhr der Nernstlampe so, dass sie im Grün gleiche Helligkeit wie ein auf bestimmte Temperatur gehaltener schwarzer Körper hat, so erscheint der rote Teil des Spektrums der Nernstlampe viel dunkler und der blaue etwas dunkler als die entsprechenden Teile des schwarz strahlenden Körpers. Der Unterschied wird um so geringer, je höher die Temperatur ist.

Untersucht man dagegen die Strahlung, die aus dem Innern eines Zylinders aus Nernstmasse austritt mit dem optischen Pyrometer, so findet man von 1400° ab die schwarze Temperatur im roten, grünen und blauen Teile des Spektrums gleich. Während also die Emission der Nernstmasse als strahlende Oberfläche nicht schwarz ist, wird sie durch die im Innern des Zylinders hinzukommende Reflexion schwarz.

Ein derartiger schwarzer Körper aus Nernstmasse scheint eine lange Lebensdauer zu besitzen und verträgt Temperaturen bis 2030°, so dass er vielfach als Ersatz des Kohlekörpers von Lummer und Pringsheim wird dienen können.

Baur.

---

39. Die Verlangsamung der Verbrennung durch Sauerstoff von H. E. Armstrong (Proc. Roy. Soc. 74, 86—89. 1904). Der Verf. gibt folgendes Bild des Verbrennungsmechanismus: Bei einem Kohlenwasserstoffe besteht die erste Stufe der Verbrennung aus einem Hydroxylationsprozess, wodurch ein Alkohol entsteht, z. B. durch Verbrennung von Äthan entsteht Äthylalkohol. Bei der Verbrennung von Methan wird der gebildete Methylalkohol rasch zu $CH_2(OH)_2$ oxydiert. In der Hitze spaltet sich $CH_2(OH)_2$ in $CH_2O + H_2O$, während der Formaldehyd sich in $CO + H_2$ zersetzt.

Nach der Ansicht des Verf. muss also das Kohlendioxyd das letzte Produkt der Verbrennung sein.

Die verlangsamende Wirkung eines Überschusses an Sauerstoff auf die Verbrennung von Knallgas führt der Verf. darauf zurück, dass Sauerstoff das Wasser zu Wasserstoffperoxyd oxydiert und dadurch die wirksame Menge des Katalysators (Wasser) vermindert.

Alex. Findlay.

---

40. Hydrolyse von Rohrzucker durch *d*- und *l*-Kampfer-β-sulfonsäure von R. J. Caldwell (Proc. Roy. Soc. 74, 184—187. 1904). Der Verf. hat keinen Unterschied zwischen den Geschwindigkeiten der Hydrolyse von Rohrzucker durch *d*- und *l*-Kampfer-β-sulfonsäure gefunden.

Alex. Findlay.

---

41. Studien über Enzymwirkung. V. Hydrolyse der isomeren Glukoside und Galaktoside durch Säuren und Enzyme von E. F. Armstrong (Proc. Roy. Soc. 74, 188—194. 1904). **VI. Die zuckerspaltende Wirkung von Säuren im Vergleich mit der der Enzyme.** II. Teil von E. F. Armstrong und R. J. Caldwell (Proc. Roy. Soc. 74, 195—201. 1904). In der ersten dieser Mitteilungen vergleicht der Verf. die Hydrolysenkonstanten von Glukosiden durch Säuren und

durch Enzyme. Lösungen verschiedener Glukoside, die 9 g pro 100 ccm enthielten, wurden mittels $^1/_2$ Mol HCl bei 74° hydrolysiert. Es wurden folgende Konstanten erhalten:

	K (74·1°)
α-Methylglukosid	0·0100
β-Methylglukosid	0·0179
α-Methylgalaktosid	0·0542
Salicin	0·0601
Maltose	0·0740

Es wurden ferner die Hydrolysekonstanten der Maltose und des α-Methylglukosids durch einen Maltaseauszug unter denselben Bedingungen gemessen. Es stellte sich heraus, dass die Maltose viel schneller hydrolysiert wird als das α-Methylglukosid. Die Hydrolyse durch Enzyme vollzieht sich sehr viel schneller als durch Säuren. Dieses Verhalten führt der Verf. auf die grössere Affinität des Enzyms zu dem Zucker zurück.

Im zweiten Bericht teilen die Verff. die Resultate mehrerer Versuche über die Hydrolyse von Rohrzucker durch $^1/_{500}$-norm. HCl mit. Daraus geht hervor, dass die Wirkung von Säuren und von Enzymen ganz analog ist. Die Verff. haben auch weitere Versuche über den Einfluss der Reaktionsprodukte (Glukose und Fruktose) ausgeführt. *Alex. Findlay.*

---

42. **Einige Eigenschaften der Silberkadmiumlegierungen** von T. K. Rose (Proc. Roy. Soc. **74**, 218—230. 1904). Aus der Erstarrungskurve der Silberkadmiummischungen schliesst der Verf. auf die Existenz der Verbindungen $AgCd_3$, Ag_2Cd_3, $AgCd$, Ag_3Cd_2, Ag_2Cd und Ag_4Cd. Die von 0—25 % Silber enthaltenden Legierungen bestehen im festen Zustande aus Kristallen von $AgCd_3$ in einer Grundmasse von Kadmium; diejenigen, die von 25—40 % Silber enthalten, bestehen aus Ag_2Cd_3 und einer Grundmasse von hauptsächlich $AgCd_3$. Die Legierung mit 50 % Silber besteht aus Kristallen von einem silberreichen Stoffe in einer Grundmasse von $AgCd_3$. Die Grundmasse erstarrt bei 420°. Die 50—60 % Silber enthaltenden Legierungen bestehen bei Temperaturen über 420° aus Gemischen von zwei verschiedenen festen Lösungen, von denen eine hauptsächlich aus $AgCd$, die andere aus Ag_3Cd_2 besteht.

Wenn mehr als 80 % Silber zugegen sind, so bestehen die Legierungen bei Temperaturen zwischen der Liquidus- und der Soliduskurve aus einem Gemisch zweier Stoffe, die aber bei Temperaturen auf der Soliduskurve eine einzige Lösung bilden. Diese Legierungen erleiden unter gewöhnlichen Umständen keine Segregation und haben eine homogene Struktur. Sie eignen sich sehr gut zur Herstellung von Prüfblöcken. *Alex. Findlay.*

---

43. **Das elektrische Leitvermögen und andere Eigenschaften von Natriumhydroxyd in wässeriger Lösung zur Erklärung des Mechanismus der Leitfähigkeit** von W. R. Bousfield und T. M. Lowry (Proc. Roy. Soc. **74**, 280—283. 1904 und Phil. Trans. Roy. Soc. **204**, A, 253—322. 1905). In sehr verdünnten Lösungen weisen die Leitfähigkeitstemperaturkurven keine Inflektion zwischen 5 und 100° auf. Mässig verdünnte Lösungen geben Kurven, die durch die Formel:

$$k_t = k_0 + \alpha t + \gamma(t-\tau)^3$$

dargestellt werden können. Um den Temperatureinfluss zu berücksichtigen, neh-

men die Verff. an, dass die Änderung der Ionenbeweglichkeit mit der Temperatur durch eine Formel dargestellt werden kann, die derjenigen von Slotte für die Änderung der Fluidität ähnlich ist. Ferner stellen die Verff. die Verminderung der Ionisation mit zunehmender Temperatur durch den Ausdruck $e^{-\alpha t}$ dar, so dass die Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur schliesslich durch die Formel:

$$\frac{k_t}{k_0} = \frac{e_v}{e_0}(1 + bt)^n e^{-\alpha t}$$

dargestellt wird.

Die Verff. haben die Dichte, Leitfähigkeit, innere Reibung und der Lösungsvolumen von $NaOH$ bestimmt. *Alex. Findlay.*

Bücherschau.

Grundriss der Stereochemie von A. Hantzsch. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. 188 S. Leipzig, J. A. Barth 1904. Preis M. 5.60.

Den Forschern auf dem Felde der Stereochemie nicht allein, sondern noch vielmehr allen denen, welche ein Interesse an den Ergebnissen dieses blühenden Zweiges der Chemie zu nehmen haben, wird die Neuauflage des vorliegenden „Grundrisses" sehr willkommen sein. Bringt er doch in knappster und daher übersichtlichster Zusammenfassung einen bis auf die neueste Zeit durchgeführten Überblick der hergehörigen Arbeiten von der Hand eines der eifrigsten und erfolgreichsten Forscher in diesem Gebiete. *W. O.*

Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsbestimmungen. Ihr praktischer Wert für die innere Medizin von S. Schönborn. 77 S. Wiesbaden, J. E. Bergmann 1904. Preis M. 1.60.

Das Ergebnis, welches der Verf. aus eigenen wie fremden Arbeiten über die Frage der praktischen Verwertung der genannten Methoden am Krankenbett entnimmt, ist negativ. Für den Physikochemiker, der nicht ohne Unbehagen zusehen musste, wie ein kurzsichtiger Enthusiasmus von den Methoden der physikalischen Chemie eine plötzliche Aufklärung aller denkbaren Probleme und Schwierigkeiten erwartete und verlangte, ist dies Ergebnis nicht eben überraschend. Bietet doch bereits unter den viel einfachern und übersichtlichern Verhältnissen des Laboratoriumsversuchs jede Entfernung aus den allereinfachsten Voraussetzungen alsbald eine Reihe noch ungelöster Schwierigkeiten; so liessen sich einfache Resultate unter den verwickelten Verhältnissen des kranken Organismus noch viel weniger erwarten. Dies liegt natürlich nicht daran, dass die fraglichen Messungen nichts sagten, sondern nur daran, dass ihre Antwort sich auf so viele Fragen gleichzeitig bezieht, dass der Einfluss eines einzelnen Faktors noch nicht zu erkennen ist. Derartige Ergebnisse sind wie die Lösung einer Gleichung mit vielen Veränderlichen. Der Praktiker verwirft sie, weil sie ihm über die Variable, die ihn besonders interessiert, nichts Eindeutiges aussagt; daraus ist denn nicht mehr zu schliessen, als dass der Theoretiker seine Arbeit noch nicht beendet hat.

W. O.



Chemisches Praktikum von R. Abegg und W. Herz. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. 129 S. Göttingen, Vandenhoek und Ruprecht 1904. Preis geb. M. 3.80.

Der Berichterstatter freut sich, von diesem Buche, das bekanntlich Pionierdienste bezüglich der Einführung der Begriffe der neuern Chemie in den elementaren Unterricht geleistet hat, das Erscheinen einer zweiten Auflage anzeigen zu können. Dass dieses nach verhältnismässig kurzer Zeit erfolgt ist, und dass inzwischen das Werk in mehrere andere Sprachen übersetzt worden ist, bezeugt seine praktische Brauchbarkeit neben seinen theoretischen Vorzügen. *W. O.*

Die Mechanik in ihrer Entwicklung, historisch-kritisch dargestellt von E. Mach. Fünfte, verbesserte und vermehrte Auflage. XVI + 561 S. Leipzig, F. A. Brockhaus 1904. Preis M. 8.—.

Seit dies Werk vor etwas mehr als zwanzig Jahren (1883) als ein Band der inzwischen eingegangenen internationalen wissenschaftlichen Bibliothek erschien, hat sich in der Wertschätzung der Gedanken, von denen die Darstellung von Anfang an getragen war, eine ausserordentlich starke Wendung vollzogen. Damals herrschte unbedingt die mechanistische Weltauffassung oder der wissenschaftliche Materialismus, und für diese kritisch-objektive Darstellung, welche die Mechanik als ein Gebiet der Physik neben vielen andern behandelte, war weder Raum, noch Stimmung vorhanden. So ist die zweite Auflage 1888, die dritte erst 1897 erschienen; die vierte wurde aber bereits nach weitern vier, die fünfte gar nach drei Jahren erforderlich, während gleichzeitig als ein Zeichen der Zeit die Mechanik von ihrer Stellung des absoluten Herrschers verdrängt worden ist, und in unserer Zeit die Frage erörtert wird, wie weit sie sich als ein Zweig der Elektrodynamik auffassen und darstellen lässt.

Über den Inhalt des inzwischen längst klassisch gewordenen, d. h. als eines der wertvollsten Bestandteile der Weltliteratur anerkannten Werkes braucht hier nichts weiter gesagt zu werden, da angenommen werden darf, dass ein jeder Leser das Buch, wenn auch in einer ältern Auflage, besitzen wird. Aber eine besondere heimliche Freude des Berichterstatters soll bei dieser Gelegenheit erwähnt werden. In der Vorrede zur vierten Auflage spricht der verehrte Verf. den Wunsch aus, dass etwaige weitere Auflagen nach seinem Tode in unveränderter Gestalt abgedruckt werden mögen. Nun hat er doch noch selbst bei Lebzeiten einige erhebliche Erweiterungen anzubringen Gelegenheit gehabt. *W. O.*

Die Theorien der Elektrodynamik nach ihrer geschichtlichen Entwicklung von G. Helm. VIII + 164 S. Leipzig, Veit & Co. 1904. Preis M. 5.60.

Wir haben es hier mit einem Buche von der Art wie Machs Mechanik und Wärme oder des Verf. Energetik in ihrer geschichtlichen Entwicklung zu tun. Diese Art von Werken, deren Typus einer verhältnismässig neuen Zeit angehört, stellt eine sehr bemerkenswerte Entwicklungsform der Geschichtswissenschaft dar: es handelt sich nicht mehr, wie in den ältern derartigen Büchern (die beispielsweise durch Poggendorffs Geschichte der Physik repräsentiert werden mögen), um eine Zusammenstellung mehr oder weniger äusserlicher Einzelheiten, an denen die Hauptsache ihre sorgfältige Datierung ist, sondern um die Herausarbeitung

der mehr oder weniger bewusst tätig gewesenen Gedankenreihen, durch welche die Entwicklungslinie des fraglichen Gegenstands bestimmt gewesen ist. Eine derartige Gedankenreihe stellt immer eine Linie geringsten Widerstands in dem Gesamtfelde der wissenschaftlichen Leistungsfähigkeit des Zeitraums dar, welcher der Betrachtung unterzogen wird. In der Hauptsache pflegt diese Linie daher durch die rationalen Bedingungen einer jeden geistigen Entwicklung bestimmt zu sein: der allgemeine Bestand an Kenntnissen und Denkmitteln der Zeit wirkt auf jeden besondern Gegenstand ein, indem er mittels der Analogie die allgemeinen Begriffe liefert, durch welche die Erscheinungen bewältigt werden sollen, und die durch den Vergleich mit der Erfahrung bewirkte natürliche Auslese dieser Begriffsbildungen vermittelt deren allmähliche Vervollkommnung und Anpassung an die Tatbestände. Daneben kommen aber allerlei zufällige, d. h. nicht in unmittelbarem Zusammenhange mit dem Problem stehende Faktoren, insbesondere persönlicher Art, sodann Entdeckungen in Nachbargebieten in Frage, so dass schliesslich ein recht verwickeltes Gewebe zu entstehen pflegt.

Ein solches Gewebe in seine Fäden aufzulösen und deren mannigfaltige Ablenkungen im einzelnen bei stetig festgehaltener Fortschrittsrichtung im allgemeinen zu zeigen, ist eine reizvolle und lehrreiche Aufgabe, zu deren Bewältigung der Verf. die erforderlichen Mittel mitbringt. So folgen wir ihm denn auch dankbar und erfreut und legen schliesslich das Buch aus der Hand mit dem Bewusstsein, klüger und klarer geworden zu sein. *W. O.*

Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre von H. W Bakhuis Roozeboom. Zweites Heft: Systeme aus zwei Komponenten. Erster Teil. 467 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1904. Preis M. 2.50.

Die grosse Bedeutung des Werkes, dessen zweiter Teil hier vorliegt, ist bereits bei Gelegenheit der ersten Lieferung (**39**, 720) gekennzeichnet worden. Der Verf. ist eine so anerkannte Autorität auf dem vorliegenden Gebiete, dass man ihm den wärmsten Dank wissen muss, dass er zum Nutzen der gesamten wissenschaftlichen Welt das sehr reiche Material (von dem er mit seinen Schülern den ausgedehntesten und zuverlässigsten Teil beigeschafft hat) geordnet, dargestellt und kritisch beleuchtet hat.

Der vorliegende Band enthält nur einen Teil der binären Systeme; ob der in Aussicht genommene zweite Teil ausreichen wird, um das gesamte Material zu beherbergen, darf vielleicht bezweifelt werden; wächst doch das Gebiet mit erstaunlicher Geschwindigkeit.

Jedenfalls haben wir es hier mit einem der wenigen Bücher zu tun, dessen Daseinsberechtigung nicht erst erörtert zu werden braucht; es wird einem unentbehrlichen Bestandteil jeder physikochemischen Bibliothek bilden. *W. O.*

Electrochemistry. Part I, general theory by R. A. Lehfeldt. Including a chapter on the relation of chemical constitution to conductivity by T. S. Moore. 268 p. London, Longmans, Green & Co. 1904.

Der vorliegende Band ist der zweite in der Reihe der unter Sir William Ramsays Oberaufsicht herausgegebenen Lehrbücher über physikalische Chemie und verdient das gleiche Lob, das dem ersten Bande gespendet werden musste.

Die Darstellung ist einwandfrei und auch einfach und klar genug, um dem Anfänger zugänglich zu sein. Zur Behandlung gelangen elektrolytische Leitung und Theorie der elektromotorischen Kräfte. Auf diese Grundlagen der wissenschaftlichen Elektrochemie sollen in einem künftigen Bande die Anwendungen folgen.

W. O.

Der Gummidruck von W. Kösters (Encykl. d. Phot. 51). 108 S. Halle a./S., W. Knapp 1904. Preis M. 3.—.

Unter den zahlreichen Schriften, welche den für die künstlerische Photographie in erster Linie wichtigen Gummidruck beschreiben, nimmt das vorliegende einen hervorragenden Platz ein. Nicht nur das Technische wird vollkommen sachgemäss ohne die üblichen Missverständnisse und übel begriffenen theoretischen Begründungen vorgetragen, auch die Grundlagen, auf denen die künstlerischen Wirkungen beruhen, insbesondere die Fragen nach der Länge der Skala und ihre Beziehung zu der Beschaffenheit des Lichts (Sonnen- und Mondbeleuchtung; Mittag und Abend) erfahren eine richtige und anregende Darstellung. So kann man diesen Wegweiser aufrichtig empfehlen. *W. O.*

La théorie de Maxwell et les oscillations Hertziennes. La télégraphie sans fil par H. Poincaré (Scientia No. 23). 110 p. Paris, C. Naud 1904. Preis fr. 2.—.

Die mathematische Seite des Gegenstands ist, wie es in der Hand des ausgezeichneten Mathematikers nicht anders zu erwarten war, gleichzeitig gründlich und klar dargestellt, so dass dem Büchlein nach dieser Richtung unbeschränktes Lob gebührt. Nicht ganz ohne Vorbehalt wird man ein solches der physikalischen Seite der Behandlung zuschreiben dürfen. Was z. B. S. 70 über die Leitung der Elektrizität in Elektrolyten gesagt ist, wirkt direkt irreführend: „Les molécules de l'électrolyte sont décomposés en „ions". L'électricité est transportée d'une électrode a l'autre par ces ions, qui cheminent a travers le liquide. L'énergie électrique n'est donc pas transformée en chaleur, comme dans les métaux, mais en énergie chimique." Bekanntlich ist wiederholt nachgewiesen worden, dass innerhalb eines Elektrolyts die Leitung genau nach den gleichen Gesetzen erfolgt, wie in den Metallen, und dass insbesondere der Ohmsche Widerstand gleichfalls auf Wärmebildung (die man sich bildlich als „Reibung" der Ionen am Lösungsmittel vorzustellen pflegt) beruht. *W. O.*

Chemisches Praktikum für Mediziner. Leitfaden für den praktisch-chemischen Unterricht auf physikalisch-chemischer Grundlage von A. Gutbier. 100 S. Leipzig, C. L. Hirschfeld 1904. Preis M. 2.20.

In der Vorrede macht der Verf. mit Recht darauf aufmerksam, dass dem Mediziner nicht vorenthalten werden darf, was allen andern, die Chemie lernen, geboten wird, nämlich die Darstellung der chemischen Vorgänge auf Grundlage der neuern Errungenschaften der Wissenschaft. So hat er denn in solchem Sinne ein Hilfsbuch für das Medizinerpraktikum geschrieben, welches, soweit der Berichterstatter nach Stichproben hat erkennen können, ganz sachgemäss gelungen ist. An kleinen Bemerkungen sei folgendes erwähnt. Beim ersten Beispiel, der



Darstellung von Chlornatrium, wird eine Technik der Kristallisation beschrieben, welche sich eigentlich nur für Salze eignet, deren Löslichkeit stark mit steigender Temperatur wächst; wenn an Stelle des Chlornatriums Chlorkalium gemacht werden würde, so würde die Sache besser stimmen. Ferner soll auf eine Frage der Namengebung hingewiesen werden. Wenn von irgend welchen Ionen als Stoffen die Rede ist, so benutzt der Verf., wie dies meist geschieht, den Plural: Chlorionen geben mit Silberionen einen Niederschlag. Der Berichterstatter hat bereits seit einiger Zeit, allerdings stillschweigend, die Gewohnheit befolgt und auch einzuführen versucht, die Ionennamen im Singular zu brauchen, wenn es sich um die Bezeichnung von Ionenarten als Stoffe handelt: Silberion gibt mit Chlorion einen Niederschlag, ebenso wie man sagt: Chlorammonium und Kalk geben Ammoniak und Chlorcalcium. Ein solcher Gebrauch ist nicht nur einfacher, sondern auch rationeller, da er nicht die hypothetische Vorstellung einzelner elektrisch geladener Ionenkügelchen mit sich führt. *W. O.*

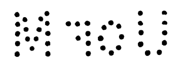
Thermodynamik von W. Voigt. II. Band: Thermisch-chemische Umsetzungen und thermisch-elektrische Umsetzungen. 370 S. Leipzig, C. J. Göschen 1904. Preis M. 10.—.

In dem vorliegenden zweiten Bande des wertvollen Werkes finden die Leser dieser Zeitschrift die ihnen vertrauten Formeln der chemischen Statik als Teil der allgemeinen thermischen Energetik wieder, abgeleitet und in Zusammenhang gebracht in der bekannten sorgfältigen und allgemeinen Weise des gelehrten Verf. Es ist eine grosse Menge Kenntnis und Überlegung hier in einen engen Raum zusammengepresst, ohne dass, was besonders hervorgehoben zu werden verdient, der Vortrag dadurch dürr und schwerverständlich würde. Vielmehr ist sorgfältig überall der Zusammenhang mit der Erfahrung und Anschauung eingehalten worden, wenn es sich auch naturgemäss hier nicht um den Nachweis der einzelnen experimentellen Untersuchungen handelt, die mit den Formeln im Zusammenhange stehen, als vielmehr um den Nachweis des erfahrungsmässigen Inhalts, durch den die Formeln erst ihre Bedeutung gewinnen.

Anstände hat der Berichterstatter nur zu einer Stelle zu machen, nämlich zu den Darlegungen von Seite 247 u. ff. über das Gibbssche Phasengesetz. Dort findet sich folgende verwickelte Anweisung, um die Komponenten eines Systems zu finden: „Man erhält die Komponenten eines Systems, indem man die Reihe der in demselben auftretenden chemischen Elemente bildet und von diesen diejenigen, deren Massenverhältnisse in allen Phasen denselben, durch deren Konstitution bestimmten Wert hat, in jenen Verhältnissen zu Gruppen zusammenschliesst. Jede dieser Gruppen, unter denen natürlich auch einzelne Elemente auftreten werden, stellt eine Komponente des Systems dar.“

Bekanntlich gibt diese Vorschrift keine eindeutige Lösung der Aufgabe, wohl aber zeigen die verschiedenen Lösungen Übereinstimmung in bezug auf die Anzahl der Komponenten. Da anderseits für die Gibbssche Gleichung nur die Anzahl, nicht die Beschaffenheit der Komponenten in Frage kommt, so erhellt, dass in der vorstehenden Anweisung überflüssige Teile vorhanden sind. Ausserdem ist sie nicht einmal richtig, denn wenn nicht umwandelbare Isomere im System vorkommen, erhält man zu wenig Komponenten.

Alle diese Schwierigkeiten werden, wie der Berichterstatter mehrmals, aber





bisher anscheinend noch immer vergeblich hervorgehoben hat, einfach und sachgemäss vermieden, wenn man ganz auf den Begriff der Komponenten verzichtet und folgende Regel benutzt: Man erhält die Anzahl n des Gibbsschen Gesetzes, wenn man ermittelt, wie viele Phasen des Systems erforderlich sind, um eine beliebige Phase desselben herzustellen.

Hierbei brauchen die Phasen keineswegs koexistente zu sein; wohl aber ist das Ergebnis, wie es auch sein muss, davon abhängig, welche Grenzen der Temperatur und des Drucks man für das System annimmt. Im übrigen kann man sich leicht überzeugen, dass durch diese Formulierung alle die Schwierigkeiten selbsttätig beseitigt werden, deren Erörterung in den letzten Jahren einen so breiten Raum in der wissenschaftlichen Literatur eingenommen hat.

Allgemein ist zu bemerken, dass die Einführung des Begriffs der chemischen Elemente in das Gibbssche Phasengesetz ein methodischer Fehler ist, einer der wenigen, die man dem genialen Amerikaner vorwerfen darf. Denn der Begriff der Phase ist viel allgemeiner, als der des chemischen Elements, und somit kann man, wie ich nach F. Wald an einer andern Stelle gezeigt habe, zwar Elemente mittels des Phasenbegriffs definieren, aber nicht umgekehrt.

Vielleicht versucht der Verf. gelegentlich einer neuen Bearbeitung des Gebiets die Darstellung von diesem Punkte aus; ich zweifle nicht, dass er sich alsbald von ihrem methodischen Vorzuge gegenüber den bisherigen Formulierungsversuchen überzeugen wird. *W. O.*

Biochemie der Pflanzen von F. Czapek. Erster Band. 584 S. Jena, G. Fischer 1905. Preis M. 14.—.

Wir haben es hier mit einem gross angelegten Werke zu tun, welches nicht als Einführung des Anfängers in das Gebiet, sondern als ausführliches Handbuch mit möglichst vollständiger Berücksichtigung der Literatur angelegt und ausgeführt ist. Indessen hat sich der Verf. nicht auf eine trockene Zusammenstellung von Auszügen beschränkt, sondern er hat mit grossem Erfolg sich bemüht, überall die Einzelheiten durch allgemeine Gedanken zusammenzuhalten und die Grund- und Hauptlinien der Probleme kräftig und sachgemäss hervorzuheben. Der wissenschaftliche Standpunkt ist von erfreulich moderner Beschaffenheit; nicht nur die Ergebnisse der neuern allgemeinen Chemie werden voll verwertet, was bei dem engen Zusammenhange zwischen der Entwicklung der letztern und den grundlegenden pflanzenbiologischen Forschungen, welche diese Entwicklung angeregt haben, ohnedies zu erwarten war, sondern auch nach einer andern Seite darf das Buch modern im besten Sinne genannt werden. Es ist die kritische Stellung gemeint, die der Verf. gegenüber den noch heute bei den Chemikern und Biologen so verbreiteten molekularen und mechanistischen Hypothesen einnimmt. Hier lag die Tradition gerade in der entgegengesetzten Richtung; von Liebig bis auf unsere Tage haben mechanistische Spekulationen gerade im phytochemischen Gebiete ihr eine hervorragende Rolle gespielt; es sei nur an Nägelis Spekulationen erinnert, von neuen und neuesten Versuchen in gleicher Richtung zu schweigen. Dass der Verf. hier aufräumt und ohne viel Polemik die wissenschaftliche Ergebnislosigkeit derartiger „Theorien" ins rechte Licht stellt, wird ihm zu bleibendem Verdienst um seine Wissenschaft gereichen.

Der vorliegende erste Band bringt eine geschichtliche Einleitung, einen all-



gemeinen Teil (das Substrat der chemischen Vorgänge im lebenden Organismus; die chemischen Reaktionen im lebenden Pflanzenorganismus) und vom speziellen Teil die folgenden Kapitel: das Reservefett der Samen; die Resorption der Fette bei der Samenkeimung; die Fettbildung bei reifenden Samen und Früchten; Reservefett in Achsenorganen; Fett als Reservestoff bei Thallophyten, Moosen, Farnen, Pollenkörnern; die pflanzlichen Lecithine; Phytosterine und verwandte Substanzen; die Produktion von Wachs; die pflanzlichen Zuckerarten; der Kohlehydratstoffwechsel der Pilze (drei Kapitel); der Kohlehydratstoffwechsel von Samen (drei Kapitel); der Kohlehydratstoffwechsel in unterirdischen Speicherorganen, in Sprossorganen und Laubknospen, in Laubblättern, bei Fortpflanzungszellen, bei phanerogamen Parasiten und Saprophyten; Resorption von Kohlenstoffverbindungen durch Wurzeln und Blätter von Phanerogamen; der Kohlehydratstoffwechsel bei Algen; Sekretion von Zucker und Kohlehydraten; Kohlensäureverarbeitung und Zuckersynthese im Chlorophyllkorn; das Zellhautgerüst der Pflanzen.

Die Behandlung des Stoffes ist, soweit der Berichterstatter hat nachprüfen können, überall vollkommen sachgemäss und lässt eine ganz ausserordentliche Sorgfalt des Verf. in der Berücksichtigung und Verarbeitung der Literatur erkennen. Anstände sind kaum vorhanden; allenfalls wäre zu Seite 8 zu bemerken, dass jetzt wohl zweifellos Scheele als erster Entdecker des Sauerstoffs anzuerkennen ist, während Priestley zwei Jahre später und unabhängig ihn gleichfalls entdeckt hat. Lavoisier hat kein Anrecht darauf, als Entdecker dieses Elements genannt zu werden, wenn er sich diesen Ruhm auch anzueignen versucht hat. Dagegen gebührt ihm die Ehre der klaren Einsicht in die Rolle des Sauerstoffs bei den Verbrennungsvorgängen. *W. O.*

Die Darstellung des Zinks auf elektrolytischem Wege von E. Günther (Monographien über angewandte Elektrochemie XVI). 245 S. Halle a./S., W. Knapp 1904. Preis M. 10.—.

Den Lesern dieser Zeitschrift, welche die frühern Versammlungen der damaligen Deutschen elektrochemischen Gesellschaft besucht haben, wird in Erinnerung sein, dass fast jedesmal Stücke von elektrolytischem Zink herumgereicht wurden, mit der privaten Nachricht, dass nun das Problem der elektrolytischen Abscheidung dieses Metalls befriedigend gelöst sei. In den letzten Jahren sind derartige Mitteilungen ausgeblieben. Diese Erscheinung ist eine verkleinerte Abbildung der Vorgänge, welche sich im Grossen vollzogen haben; nach weitgehenden Hoffnungen in dieser Richtung ist inzwischen eine weitgebende Ernüchterung eingetreten, und das Problem scheint fast aufgegeben zu sein. Indessen darf man in Übereinstimmung mit dem Verf. der vorliegenden Schrift es wohl als wahrscheinlich bezeichnen, dass unter entsprechenden Umständen die Aufgabe wieder bearbeitet und endlich gelöst werden wird, namentlich wenn die inzwischen erfolgten Fortschritte der wissenschaftlichen Elektrochemie zur Hilfe herangezogen werden.

Der Verf. stellt in dem vorliegenden Werke die bisherige Entwicklung der Angelegenheit in systematischer Ordnung dar. Nach einer allgemeinen Einleitung wird die Elektrolyse wässeriger Lösungen und die geschmolzener Zinksalze gesondert behandelt; erstere wird wieder in die Verfahren mit und ohne Nutzbarmachung der anodischen Arbeit geteilt. Hier finden sich die meisten technisch versuchten Verfahren; insbesondere wird das von Höpfner eingehend behandelt. In einem Anhange werden Kostenberechnungen vorgeführt. *W. O.*





Reaktionsgeschwindigkeit und chemisches Gleichgewicht in homogenen Systemen und deren Anwendung auf Enzymwirkungen.

Von

A. W. Visser.

(Mit 1 Figur im Text.)

Einleitung.

Beim Studium der Literatur über die Umsetzungsgeschwindigkeit der durch ungeformte Fermente, der sog. Enzyme, hervorgerufenen Reaktionen, fällt es auf, dass die Konzentrationsänderung mit der Zeit nicht durch die gebräuchlichen Formeln wiederzugeben ist. Henri[1]) fand, durch Anwendung eines von Ostwald[2]) angegebenen Weges, eine empirische Formel für die Zersetzung des Rohrzuckers durch Invertase, welche auch ungefähr den Verlauf der von andern Autoren studierten Reaktionen[3]) darstellt. Kürzlich bediente sich Herzog einer ähnlichen Formel, um den Verlauf der Zersetzung des Salicins unter dem Einfluss von Emulsin[4]) mathematisch auszudrücken.

Weiter sei daran erinnert, dass manches darauf hinweist, dass die durch Enzyme hervorgerufenen Reaktionen reversibel sind.

Sheridan Lea[5]) fand, dass die Zersetzung von Stärke unter dem Einfluss der Diastase des Speichels schneller geschah und vollkommener war, wenn die Reaktionsprodukte durch Dialyse entfernt wurden.

Croft-Hill[6]) beobachtete, dass die Maltase aus Hefe Glukose in einer konzentrierten Lösung teilweise in eine Bihexose umwandeln konnte und umgekehrt die Bihexose wieder in Glukose. Er sah es für

---

[1]) Lois générales de l'action des diastases. Thèses, Paris 1903. — Diese Zeitschrift **39**, 394 (1900).

[2]) Lehrbuch der allgem. Chemie **2**, II, 265.

[3]) A. J. Brown, Chem. Soc. **81**, 373 (1902).

[4]) Verslagen van de koninkl. Akad. van Amsterdam. Vergad. van 31. Oktbr. 1903, S. 486.

[5]) Journal of Physiol. **11**, 226 (1890).

[6]) Chem. Soc. **73**, 634 (1898).

Maltose an, aber Emmerling[1]) wies nach, dass Croft-Hill sich bezüglich des Zuckers geirrt hatte; jener Zucker war Isomaltose. Später zeigte Croft-Hill[2]), dass durch Einwirkung von Maltase auf eine Glukoselösung zwei isomere Biglukosen entstehen, wovon die eine noch nicht bekannte, die in kristallisiertem Zustande erhalten wurde, Revertose genannt wurde, während die andere wahrscheinlich Maltose ist. Diese Untersuchungen lehren, dass die maltaseenthaltende Substanz noch andere Fermente enthält. Es bleibt jedoch eine Tatsache, dass die Maltase eine reversible Bildung von ein oder zwei Bihexosen hervorrufen kann.

Emmerling[3]) hat die Rückbildung von Amygdalin aus Mandelsäurenitrilglukosid und Glukose durch die Einwirkung von Maltase beobachtet.

E. Fischer und Frankland Armstrong[4]) fanden, dass Kefirlaktase, in eine Lösung von gleichen Mengen Glukose und Galaktose gebracht, eine Bihexose zu bilden fähig war, von den Autoren Isolaktose genannt, welche bis jetzt nicht rein isoliert werden konnte. Das Phenylosazon konnte leicht rein erhalten werden und wurde durch Benzaldehyd in das Oson zersetzt; dieses Oson konnte durch Kefirlaktase hydrolysiert werden. Dieselben Forscher fanden auch, dass die Kefirlaktase eine Bihexose aus Glukose allein zu erzeugen vermag; ähnlich verhält sich Emulsin in einem Gemisch von Glukose und Galaktose.

Kastle und Loewenhart[5]), und später Hanriot[6]), zeigten, dass das fettspaltende Enzym, die Lipase, den Buttersäureäthylester in Buttersäure und Äthylalkohol zu zersetzen imstande war und umgekehrt die Bildung des Esters aus der Säure und dem Alkohol begünstigte.

Nach Aberson[7]) ist wahrscheinlich auch die alkoholische Gärung reversibel.

Wroblewski[8]) glaubte beobachtet zu haben, dass das Enzym Invertase ausser einer zersetzenden Wirkung auf die Saccharose auch noch eine synthetisierende Wirkung auf den Invertzucker ausüben kann. Einzelheiten über seine Untersuchung gibt er jedoch nicht.

Acree und Hinkins[9]) fanden, dass Triacetylglukose durch ver-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34,** 600. 2206 (1901).
[2]) Chem. Soc. **83,** 578 (1903).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **34,** 3810 (1901).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **35,** 3151 (1902).
[5]) Americ. Chem. Journ. **26,** 533 (1901).
[6]) Compt. rend. **132,** 212 (1901).
[7]) Recueil des trav. chim. **22,** 78 (1903).
[8]) Bull. Int. de l'Acad. des science de Cracovie, Febr. 1901.
[9]) Americ. Chem. Journ. **28,** 370 (1902).

schiedene Enzyme zersetzt wird, und machen wahrscheinlich, dass dieser Stoff durch die Einwirkung von Pankreatin auf ein Gemisch von Glukose und Essigsäure gebildet wird.

Dieser reversible Charakter der Enzymwirkungen brachte mich dazu, erstens zu erforschen, ob die Konzentrationsänderung mit der Zeit bei Reaktionen, welche bei bestimmter Temperatur in einem homogenen System verlaufen, und bei welchen ein Gleichgewicht auftritt, durch andere einfache Formeln als die gebräuchlichen darzustellen sind.

Meine Untersuchungen werden zeigen, dass dies möglich ist; allerdings ergab sich, dass die durch Enzyme hervorgerufene Umsetzungsgeschwindigkeit nicht durch die gefundenen Beziehungen ausgedrückt werden kann.

Die Intensität des Enzyms, als Agens, ist abhängig von der Konzentration der Substanz, welche zersetzt wird, und von den Spaltungsprodukten, welche entstehen; so dass für Enzymwirkungen andere Beziehungen abgeleitet werden mussten, um den Reaktionsverlauf darzustellen.

Weiter habe ich vom Jahre 1901 an eine Anzahl von Wahrnehmungen über Enzymwirkungen angestellt und auf diese meine Formeln angewandt.

Hieraufkomme ich in Kapitel III. zu sprechen, nachdem ich in Kapitel I. die Formeln für die Reaktionsgeschwindigkeit und chemisches Gleichgewicht in homogenen Systemen abgeleitet und in Kapitel II. sie auf Enzymwirkungen angewandt habe.

Kapitel I.

Reaktionsgeschwindigkeit und chemisches Gleichgewicht in homogenen Systemen.

Es ist bekannt, dass bei chemischen Reaktionen, welche zu einem Gleichgewicht führen, die Reaktionsgeschwindigkeit aufzufassen ist als der Unterschied zweier in entgegengesetzter Richtung verlaufender Reaktionen. Dieses Prinzip, das im Jahre 1877 schon von van't Hoff[1]) bei seinen Studien über die Esterbildung ausgesprochen und später von andern Autoren wiederholt angewandt worden ist[2]), habe ich nun von neuem auf mono- und bimolekulare Reaktionen angewandt und ferner auf eine Untersuchung Schoorls[3]) über die Bildung von Mannoseureïd,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 671 (1877).

[2]) Diese Zeitschr. **10**, 115 (1892); **18**, 161 (1895); **22**, 268 (1897). — Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **2**, II, 251ff. (1898). — Diese Zeitschr. **40**, 53 (1902). — Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 274 (1903).

[3]) Recueil des trav. chim. **22**, 31 (1903). — Dissertatie, Amsterdam 1901.

eine Reaktion, von der nachgewiesen ist, dass sie reversibel verläuft. Da hierbei sich zwei Mole des Zuckers mit einem Mol Harnstoff verbinden, wird es notwendig, die Betrachtung auch auf trimolekulare Reaktionen auszudehnen. Ich habe die Anwendung des genannten Prinzips nicht noch weiter durchgeführt, weil schon Reaktionen von höherer Ordnung als der zweiten selten sind[1]).

Bei meinen Entwicklungen habe ich die Konzentrationsänderung mit der Zeit des sich umwandelnden Stoffs eingeführt und nicht, wie frühere Autoren, die Konzentrationsänderung mit der Zeit des sich bildenden Stoffs, und bin so zu Formeln gelangt, welche, ausser der Anfangskonzentration und der Konstanten, die auf die Reaktionsgeschwindigkeit sich bezieht, bei der monomolekularen Reaktion noch eine Konstante enthalten, welche die Endkonzentration darstellt; bei der bimolekularen Reaktion noch zwei Konstanten enthalten, wovon die eine die Endkonzentration ist, während die andere leicht in jener Endkonzentration ausgedrückt werden kann; bei der trimolekularen Reaktion noch drei Konstanten enthalten, wovon die eine die Endkonzentration ist, während die beiden andern sich wieder leicht mit dieser ausdrücken lassen.

Geprüft habe ich diese Formeln an Schoorls Beobachtungen über die Einwirkung von Zuckerarten auf Harnstoff (mit denen er selbst keine Reaktionskonstanten berechnet hat), und die ich selbst um einige Versuchsreihen erweitert habe; ferner an eigenen Untersuchungen, welche sich mit der Saccharose- und Salicinspaltung befassen.

Monomolekulare Reaktion.

Als Beispiele für monomolekulare Gleichgewichtsreaktionen können die von Küster[2]) studierte Zersetzung von Hexachlorketo-β-R-pentan in Hexachlor-α-keto-j-R-pentan bei 210·5°, und die von Groebel und Vorländer[3]) studierte Inversionsgeschwindigkeit von L-Menthon in R-Menthon durch Natriumäthylat mit und ohne Zusatz von Estern dienen.

Den von ihnen abgeleiteten Formeln habe ich eine andere Form gegeben, weil es sich später herausstellen wird, dass für die mono-, bi-, wie für die trimolekularen Reaktionen ein allgemeiner Gesichtspunkt sich ableiten lässt.

Wenn ein System A bei bestimmter Temperatur in ein System B übergeht, und es tritt Gleichgewicht auf, so wird, wenn C_0 die Anfangs-

[1]) van't Hoff, Vorlesungen **1**, 191 und 196.

[2]) Diese Zeitschr. 18, 161 (1895).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 274 (1904). — Carl Tubandt, Inaug.-Dissert. Halle 1904.



konzentration von A ist und nach t Sekunden C geworden ist:

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C - k_2 (C_0 - C).$$

Integriert man, und setzt man für $t = 0$, $C = C_0$, so ergibt sich:

$$t = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{k_1 C_0}{(k_1 + k_2) C - k_2 C_0} = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{\frac{k_1 C_0}{k_1 + k_2}}{C - \frac{k_2 C_0}{k_1 + k_2}}.$$

Nehmen wir: $k_1 + k_2 = \alpha$ und: $\frac{k_2 C_0}{k_1 + k_2} = \beta$,

so wird: $\frac{k_1 C_0}{k_1 + k_2} = C_0 - \beta$,

so erhalten wir: $t = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{C_0 - \beta}{C - \beta}$. (A)

Ist Gleichgewicht eingetreten, so wird $-\frac{dC}{dt} = 0$, also:

$$k_1 C_\infty - k_2 (C_0 - C_\infty) = 0;$$

C_∞ ist die Endkonzentration des Systems A. Demnach:

$$C_\infty = \frac{k_2 C_0}{k_1 + k_2}.$$

Die Konstante β in Formel (A) hat denselben Wert, und ist also die Konzentration des Systems A, wenn Gleichgewicht eingetreten ist.

Bimolekulare Reaktion.

Hat man eine bimolekulare Reaktion, bei welcher zugleich ein Gleichgewicht auftritt, so können wir zwei Typen unterscheiden. Für beide ist, wie sich herausstellen wird, eine Formel abzuleiten, welche die Konzentration als Funktion der Zeit darstellt.

Die beiden Typen lassen sich durch folgende Schemata ausdrücken:

$$\text{I.} \begin{cases} A_1 + A_2 \rightleftarrows B_1 + B_2 \\ 2A_1 \rightleftarrows B_1 + B_2 \end{cases}$$

$$\begin{matrix} \text{IIa.} \\ \text{IIb.} \end{matrix} \begin{cases} A_1 \rightleftarrows B_1 + B_2 \\ A_1 + A_2 \rightleftarrows B_1 \end{cases}$$

Zum Typus I gehören u. a. die folgenden Beispiele:

Alkohol + Säure $\rightleftarrows$ Ester + Wasser[1]),

$2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$[2]).

---

[1]) Knoblauch, Diese Zeitschr. **22,** 268 (1897).

[2]) Max Bodenstein, Diese Zeitschr. **13,** 61 (1894) und **22,** 1 (1897).

Zum Typus II gehören u. a. die Spaltung von einem Mol in zwei andere und die Verbindung von zwei Molen zu einem dritten:

Glukose + Harnstoff $\rightleftarrows$ Glukoseureïd[1]),

Saccharose $\rightleftarrows$ Fruktose + Glukose,

Salicin $\rightleftarrows$ Glukose + Saligenin.

Später wird sich zeigen, dass die zwei letzten Spaltungen reversibel sind, wenn sie durch die Enzyme, Invertase und Emulsin hervorgerufen werden. Ausserdem ist bei den drei letzten Umsetzungen die Konzentrationsänderung des Wassers, als sehr gering, nicht beachtet, was keinen Einfluss auf die Grösse der Geschwindigkeitskonstanten hat.

Vorausgesetzt, dass für Typus I die Anfangskonzentration des Systems A C_0 ist, und dass nach bestimmter Zeit die Konzentration C geworden ist, so ist die Konzentration des Systems B $C_0 - C$. Drücken wir alles aus in g-Molekülen pro Liter, so ist:

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C^2 - k_2 (C_0 - C)^2,$$

$$(k_2 - k_1)\frac{dt}{dC} = \frac{1}{C^2 - \frac{2k_2 C_0}{k_2 - k_1} C + \frac{k_2 C_0^2}{k_2 - k_1}} = \frac{1}{(C-\alpha)(C-\beta)},$$

$$(k_2 - k_1)(\alpha - \beta)\, t = \int \frac{dC}{C-\alpha} - \int \frac{dC}{C-\beta}.$$

Hieraus findet man:

$$\gamma t = \ln \frac{C-\alpha}{C-\beta} + \text{konst.}$$

Setzt man für $t = 0$, $C = C_0$, so ergibt sich:

$$\gamma t = \ln \frac{(C_0 - \beta)(C - \alpha)}{(C_0 - \alpha)(C - \beta)}. \tag{B}$$

Hieraus folgt für die Werte der in der Formel vorkommenden Konstanten:

$$\alpha + \beta = \frac{2k_2 C_0}{k_2 - k_1}, \quad \alpha\beta = \frac{k_2 C_0^2}{k_2 - k_1}, \quad \gamma = (k_2 - k_1)(\alpha - \beta).$$

Also ist:

$$\alpha = \frac{C_0}{1 - \sqrt{\frac{k_1}{k_2}}}, \quad \beta = \frac{C_0}{1 + \sqrt{\frac{k_1}{k_2}}}, \quad \gamma = 2\, C_0 \sqrt{k_1 k_2}.$$

Tritt Gleichgewicht auf, so ist $-\frac{dC}{dt} = 0$, und nennen wir die Konzen-

[1]) Schoorl, Dissert. Amsterdam 1901. — Recueil des trav. chim. **19**, 398 und **22**, 31.

tration im Gleichgewichtszustande C_∞, so ist:

$$k_1 C_\infty^2 = k_2 (C_0 - C_\infty)^2,$$

also:

$$C_\infty = \frac{C_0}{1 + \sqrt{\frac{k_1}{k_2}}}.$$

Hieraus erkennt man, dass die Konstante β aus Formel (B) die Konzentration des Systems A darstellt, wenn das Gleichgewicht eingetreten ist.

Ist die Konzentration von A_2 nicht C_0, sondern z. B. C_0', so wird, wie für Typus IIa und IIb, dieselbe Beziehung sich herausstellen, aber für α und β ergeben sich, wenn sie in C_0, (C_0'), k_1 und k_2 ausgedrückt, werden, andere Beziehungen; β behält jedoch seine besondere Bedeutung, stellt also die Konzentration im Gleichgewichtszustande dar.

Für Typus IIa (siehe Seite 261) gilt die Gleichung:

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C - k_2 (C_0 - C)^2,$$

$$k_2 \frac{dt}{dC} = \frac{1}{C^2 - \left(\frac{k_1}{k_2} + 2C_0\right) C + C_0^2} = \frac{1}{(C-\alpha)(C-\beta)}.$$

Für diesen Typus ist also:

$$\alpha + \beta = \frac{k_1}{k_2} + 2C_0, \quad \alpha\beta = C_0^2, \quad \gamma = k_2(\alpha - \beta).$$

Hieraus folgt für:

$$\alpha = \frac{1}{2k_2}\left(k_1 + 2k_2 C_0 + \sqrt{k_1^2 + 4k_1 k_2 C_0}\right),$$

$$\beta = \frac{1}{2k_2}\left(k_1 + 2k_2 C_0 - \sqrt{k_1^2 + 4k_1 k_2 C_0}\right),$$

$$\gamma = \sqrt{k_1^2 + 4k_1 k_2 C_0}.$$

Im Gleichgewichtszustande ist wieder $-\frac{dC}{dt} = 0$ und:

$$k_1 C_\infty = k_2 (C_0 - C_\infty)^2.$$

Berechnen wir hieraus C_∞, so kommt derselbe Wert heraus, wie er oben dem β zuerkannt wurde.

Für Typus IIb gilt die Gleichung:

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C^2 - k_2 (C_0 - C),$$

$$-k_1 \frac{dt}{dC} = \frac{1}{C^2 + \frac{k_2}{k_1} C - \frac{k_2}{k_1} C_0} = \frac{1}{(C-\alpha)(C-\beta)}.$$

Also ist:

$$\alpha + \beta = -\frac{k_2}{k_1}, \quad \alpha\beta = -\frac{k_2}{k_1} C_0, \quad \gamma = -k_1(\alpha - \beta).$$

Hieraus folgt wieder für:

$$\alpha = \frac{1}{2k_1}\left(-k_2 - \sqrt{k_2^2 + 4k_1k_2C_0}\right),$$

$$\beta = \frac{1}{2k_1}\left(-k_2 + \sqrt{k_2^2 + 4k_1k_2C_0}\right),$$

$$\gamma = \sqrt{k_2^2 + 4k_1k_2C_0}.$$

Berechnen wir aus:

$$k_1 C_\infty^2 = k_2 (C_0 - C_\infty)$$

C_∞, so finden wir dafür wieder denselben Wert wie für β.

Ist die Anfangskonzentration und der Gleichgewichtszustand, also β, bekannt, so kann man α leicht berechnen.

Sind α und β bekannt, so ergibt sich γ aus einer Reihe von Zeitversuchen mit Hilfe der Formel (B).

Die Konstanten k_1 und k_2 sind wieder zu berechnen, wenn obige drei Konstanten bekannt sind.

Die Bildung von Ureïden aus Harnstoff und den drei Zuckerarten Glukose, Galaktose und Mannose.

Schoorl hat diese Verbindungen gefunden und genau studiert[1]).

Beim Vermischen einer Lösung einer dieser Zuckerarten mit einer Harnstofflösung tritt unter dem katalytischen Einfluss einer verdünnten Säure eine Verbindung beider Stoffe ein unter Abspaltung von Wasser.

Diese Verbindungen, Ureïde genannt, werden durch Hydrolyse mit verdünnter Säure langsam gespalten und führen zu demselben Gleichgewichtszustand wie die Bildung des Ureïds aus Zucker und Harnstoff, so dass wir schreiben können:

$$C_6H_{12}O_6 + NH_2.CO.NH_2 \rightleftarrows C_6H_{12}O_5.N.CO.NH_2 + H_2O.$$

Wenn wir die Konzentrationsänderung des Wassers vernachlässigen, so gehört diese Zersetzung zu Typus IIb, und wir können die dafür gefundenen Beziehungen anwenden (Seite 263).

Für Glukose und Galaktose gilt obengenanntes Schema, für Mannose ergab es sich, dass zwei Mole des Zuckers sich mit einem Mol Harnstoff verbinden nach der Gleichung:

[1]) Dissertatie Amsterdam 1901; Rec. des trav. chim. **19**, 398 und **22**, 31.

$$2\,C_6H_{12}O_6 + NH_2\,.\,CO\,.\,NH_2 \rightleftarrows C_6H_{12}O_5\,.\,N\,.\,CO\,.\,N\,.\,O_5H_{12}C_6 + 2\,H_2O;$$

das Gleiche gilt auch für Mannose und Ammoniak[1]).

Offenbar sollte diese Reaktion trimolekular sein; berechnet man aber die Reaktionskoeffizienten unter der Voraussetzung, dass die Reaktion bimolekular verläuft, so zeigen diese befriedigende Konstanz. Nun ergeben sich jedoch auch für einen trimolekularen Reaktionsverlauf Konstanten. Um die Frage nach der Reaktionsordnung zu unterscheiden, habe ich andere Harnstoffkonzentrationen gewählt wie Schoorl; aber auch dann werden in beiden Fällen konstante Werte gefunden. Es wäre also von grossem Interesse, den Reaktionsverlauf von dem Ureïd ausgehend zu untersuchen.

Einige Bemerkungen mögen vorangehen. Nach einer persönlichen Mitteilung Schoorls bezweckte er nicht, Konstanten für die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten; die Polarisationen sind darum nicht bei der Versuchstemperatur ausgeführt worden, sondern bei Zimmertemperatur, also einige Grade niedriger. Man braucht sich deshalb nicht zu verwundern, dass die für γ gefundenen Werte nicht so konstant sind, wie man hätte erwarten sollen. Zweitens stehen einige Druckfehler in der Spalte der Zeiten bei Galaktose und Mannose, und zwar in der Versuchsreihe auf Seite 89 seiner Disseration, welche für die Berechnungen dienten. Die von ihm mir mitgeteilten Korrektionen habe ich herübergenommen.

Schoorl bezweckte unter anderm zu untersuchen, ob ein Zusammenhang bestände zwischen der Konfiguration des Zuckers und der Geschwindigkeit, mit der er mit dem Harnstoff reagierte. Es wurden deshalb gleichstarke Lösungen hergestellt. Jedesmal wurden 2·25 g des wasserfreien Zuckers und 0·75 g Harnstoff in normale Schwefelsäure zu 25 ccm gelöst und diese Lösungen bei 25° in den Thermostat gehängt. Diese Lösungen, welche also $^1/_2$ g-Mol. Zucker und Harnstoff pro Liter enthielten, wurden von Zeit zu Zeit polarisiert.

Die Glukoseureïdbildung.

Nach 863 Stunden war der Endzustand noch nicht erreicht; mehr Bestimmungen sind nicht gemacht worden, so dass eine experimentell bestimmte Zahl dafür nicht anzugeben ist. Aus dem Verlauf der Linien, welche sich auf die Bildung und Spaltung einer 0·4-norm. Lösung (Seite 54 von Schoorls Dissertation) beziehen, ist leicht abzuleiten, dass die Enddrehung für eine 0·5-norm. Lösung 4·30° sein muss. Unter der

[1]) Lobry de Bruyn und van Leent, Rec. des trav. chim. **15**, 81.



Annahme, dass diese Zahl richtig ist, finden wir für:

$$\beta = 0{\cdot}3234.$$

Aus den Beziehungen für Typus IIb abgeleitet, findet man:

$$\frac{k_2}{k_1} = 0{\cdot}5922,$$
$$\alpha = -0{\cdot}9156,$$
$$C_0 = 0{\cdot}5,$$
$$\gamma = \frac{1}{t} \ln \frac{0{\cdot}1766\,(C + 0{\cdot}956)}{1{\cdot}4156\,(C - 0{\cdot}3234)}.$$

Die folgenden Tabellen brauchen keine nähere Erklärung.

t in Stunden	Drehung	C_{Zucker}	$0{\cdot}4343 \times \gamma$
0	9·5°	0·5	—
29	9	0·4830	0·0013
72	8·5	0·4660	0·0011
95	8·07	0·4514	0·0013
119	7·67	0·4378	0·0017
167	7·2	0·4219	0·0014
263	6·33	0·3923	0·0014
365	5·7	0·3709	0·0014
580	4·93	0·3448	0·0015
∞	4·30	0·3234	0·0014

Die Galaktoseureïdbildung.

$$C_0 = 0{\cdot}5,$$
$$\beta = 0{\cdot}2549,$$
$$\alpha = -0{\cdot}5200,$$
$$\frac{k_2}{k_1} = 0{\cdot}2651.$$

t in Stunden	Drehung	C_{Zucker}	$0{\cdot}4343 \times \gamma$
0	14·66°	0·5	—
4¼	14·1	0·4751	0·0084
21¾	12·4	0·3995	0·0085
71½	10·33	0·3074	0·0081
95	9·92	0·2891	0·0079
119	9·67	0·2780	0·0077
167	9·33	0·2629	0·0082
∞	9·15	0·2549	0·0082

Die Mannoseureïdbildung.

Für die Mannoselösung ist von Schoorl 2·25° als Anfangsdrehung angegeben. Diese Zahl habe ich auch gefunden, und zwar deshalb, weil

der benutzte Zucker noch ein wenig Gips enthielt, welcher durch Filtration entfernt wurde. Die Anfangskonzentration ist also nicht 0·5; wenn wir uns aber der von Alberda v. Ekenstein[1]) angebenen spezifischen Drehung der reinen Mannose bedienen, $[\alpha]_D = 14{\cdot}25^0$, so ist:

$$C_0 = 0{\cdot}4386.$$

Die Konzentrationen des Zuckers und Harnstoffs sind voneinander verschieden. Ist die Anfangskonzentration des Zuckers C_0 und des Harnstoffs C_0', und ist die Konzentration des Zuckers nach t Stunden C geworden, so gilt:

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C(C_0' - C_0 + C) - k_2(C_0 - C),$$

$$-k_1 \frac{dt}{dC} = \frac{1}{C^2 + \frac{k_1(C_0' - C_0) + k_2}{k_1} C - \frac{k_2 C_0}{k_1}} = \frac{1}{(C-\alpha)(C-\beta)}.$$

$$\gamma = -k_1(\alpha - \beta), \quad \alpha + \beta = -\left(C_0' - C_0 + \frac{k_2}{k_1}\right), \quad \alpha\beta = -\frac{k_2}{k_1} C_0.$$

Versuchsreihe aus Schoorls Dissertation.

$$C_0 = 0{\cdot}4386,$$
$$C_0' = 0{\cdot}5,$$
$$\beta = 0{\cdot}2324,$$
$$\frac{k_2}{k_1} = 0{\cdot}3311,$$
$$\alpha = -0{\cdot}6249.$$

t in Stunden	Drehung	C_{Zucker}	$0{\cdot}4343 \times \gamma$
0	+ 2·25°	0·4386	—
$5^1/_4$	+ 1·82	0·4217	0·0057
$22^1/_4$	+ 0·9	0·3856	0·0048
72	— 0·92	0·3141	0·0048
$95^1/_2$	— 1·37	0·2964	0·0047
$119^1/_2$	— 1·77	0·2808	0·0047
167	— 2·27	0·2611	0·0046
263	— 2·75	0·2423	0·0047
∞	— 3	0·2324	0·0047

Diese Versuche Schoorls habe ich wiederholt und dieselbe Anfangskonzentration der Mannose gewählt, aber die Anfangskonzentration des Harnstoffs ist ungefähr die Hälfte, also:

$$C_0 = 0{\cdot}4386,$$
$$C_0' = 0{\cdot}2412,$$
$$\beta = 0{\cdot}3130,$$

[1]) Rec. des trav. chim. **15**, 222 (1896).

$$\frac{k_2}{k_1} = 0{\cdot}2880, \quad \alpha = -0{\cdot}4036.$$

t in Stunden	Drehung	C_{Zucker}	$0{\cdot}4343 \times \gamma$
0	+ 2·25°	0·4386	—
19·56	+ 1·52	0·4099	0·0050
44·43	+ 1	0·3895	0·0043
70·73	+ 0·48	0·3691	0·0044
92·18	+ 0·25	0·3601	0·0042
118·83	— 0·09	0·3467	0·0044
142·46	— 0·28	0·3393	0·0044
167·13	— 0·40	0·3345	0·0042
211·8	— 0·59	0·3271	0·0042
∞	— 0·95	0·3130	0·0043

Trimolekulare Reaktion.

Da mir kein einziges Beispiel einer trimolekularen Reaktion bekannt ist, bei der Gleichgewicht auftritt, habe ich die verschiedenen Typen, welche hierbei auftreten können, nicht näher ausgearbeitet.

Denken wir uns den Fall, dass drei verschiedene Moleküle mit gleicher Anfangskonzentration sich zersetzen in drei andere Stoffe, welche voneinander verschieden sind, so können wir schreiben:

$$A_1 + A_2 + A_3 \rightleftarrows B_1 + B_2 + B_3 .$$

Ist die Anfangskonzentration des Systems $A = C_0$ und nach bestimmter Zeit $t = C$, so ist:

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C^3 - k_2 (C_0 - C)^3,$$

$$t = \int \frac{dC}{k_2 (C_0 - C)^3 - k_1 C^3} .$$

Nehmen wir $\sqrt[3]{k_1} = x_1$ und $\sqrt[3]{k_2} = x_2$, so können wir dafür schreiben:

$$(k_1 + k_2)\, t =$$

$$= \int \frac{dC}{(x_1^3 + x_2^3)\left\{\frac{x_2 C_0}{x_1 + x_2} - C\right\}\left\{C^2 + \frac{x_2 (x_1 - 2x_2)\, C_0}{x_1^2 - x_1 x_2 + x_2^2} C + \frac{x_2^2 C_0^2}{x_1^2 - x_1 x_2 + x_2^2}\right\}}$$

$$= \int \frac{dC}{(\beta - C)(C^2 + \gamma C + \alpha)} = \int \frac{p \, . \, dC}{\beta - C} + \int \frac{(qC + r)\, dC}{C^2 + \gamma C + \alpha} .$$

Integriert:

$$t = \frac{1}{k_1 + k_2}\Big[-p \ln (\beta - C) + \frac{q}{2} \ln (\alpha + \gamma C + C^2) +$$

$$+ \frac{r - \frac{q\gamma}{2}}{\sqrt{\alpha - {}^1\!/_4 \gamma^2}} \log \operatorname{tg} \frac{C + {}^1\!/_2 \gamma}{\sqrt{\alpha - {}^1\!/_2 \gamma^2}} + \text{konst.}\Big] .$$

Ist $t = 0$, so ist $C = C_0$, also:

$$(k_1 + k_2)\,t = p \ln \frac{\beta - C_0}{\beta - C} + \frac{q}{2} \ln \frac{\alpha + \gamma C + C^2}{\alpha + \gamma C_0 + C_0^2} +$$

$$+ \frac{r - \frac{q\gamma}{2}}{\sqrt{\alpha - {}^1\!/_4\gamma^2}} \log \operatorname{tg} \frac{(C - C_0)\sqrt{\alpha - {}^1\!/_4\gamma^2}}{(\alpha - {}^1\!/_4\gamma^2) + (C + {}^1\!/_2\gamma)(C_0 + {}^1\!/_2\gamma)}.$$

Die verschiedenen in der Formel vorkommenden Konstanten haben folgende Werte:

$$\alpha = \frac{x_2^2 C_0^2}{x_1^2 - x_1 x_2 + x_2^2} = \frac{C_0}{\left(\frac{x_1}{x_2}\right)^2 - \left(\frac{x_1}{x_2}\right) + 1},$$

$$\beta = \frac{x_2 C_0}{x_1 + x_2} = \frac{C_0}{\frac{x_1}{x_2} + 1},$$

$$\gamma = \frac{x_2 (x_1 - 2x_2)\, C_0}{x_1^2 - x_1 x_2 + x_2^2} = \frac{C_0 \left(\frac{x_1}{x_2}\right) - 2}{\left(\frac{x_1}{x_2}\right)^2 - \left(\frac{x_1}{x_2}\right) + 1},$$

$$p = q = \frac{1}{\beta^2 + \beta\gamma + \alpha},$$

$$r = \frac{\gamma + \beta}{\beta^2 + \beta\gamma + \alpha},$$

$$\sqrt{\alpha - {}^1\!/_4\gamma^2} = \frac{{}^1\!/_2 \cdot \frac{x_1}{x_2} \cdot C_0 \sqrt{3}}{\left(\frac{x_1}{x_2}\right)^2 - \left(\frac{x_1}{x_2}\right) + 1}.$$

Indem wir die Werte für p, q und r einführen, finden wir:

$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{t}\left[\frac{1}{2(\alpha + \beta\gamma + \beta^2)} \ln \frac{(\beta - C_0)^2 (\alpha + \gamma C + C^2)}{(\beta - C)^2 (\alpha + \gamma C_0 + C_0^2)} + \right.$$

$$\left. + \frac{2\beta + \gamma}{2(\alpha + \beta\gamma + \beta^2)\sqrt{\alpha - {}^1\!/_4\gamma^2}} \log \operatorname{tg} \frac{(C - C_0)\sqrt{\alpha - {}^1\!/_4\gamma^2}}{(\alpha - {}^1\!/_4\gamma^2) + (C + {}^1\!/_2\gamma)(C_0 + {}^1\!/_2\gamma)}\right],$$

oder:

$$\delta = \frac{1}{t}\left[\ln \frac{(\beta - C_0)^2 (\alpha + \gamma C + C^2)}{(\beta - C)^2 (\alpha + \gamma C_0 + C_0^2)} + \right.$$

$$\left. + \frac{2\beta + \gamma}{\sqrt{\alpha - {}^1\!/_4\gamma^2}} \log \operatorname{tg} \frac{(C - C_0)\sqrt{\alpha - {}^1\!/_4\gamma^2}}{(\alpha - {}^1\!/_4\gamma^2) + (C + {}^1\!/_2\gamma)(C_0 + {}^1\!/_2\gamma)}\right]. \qquad \text{(C)}$$

$$\delta = 2(k_1 + k_2)(\alpha + \beta\gamma + \beta^2).$$

Wenn Gleichgewicht eingetreten ist, so ist:

$$k_1 C_\infty^3 = k_2 (C_0 - C_\infty)^3,$$

$$\frac{C_0 - C_\infty}{C_\infty} = \sqrt[3]{\frac{k_1}{k_2}},$$

$$C_\infty = \frac{C_0}{1 + \sqrt[3]{\frac{k_1}{k_2}}} = \frac{C_0}{1 + \frac{x_1}{x_2}}.$$

Wir sehen hieraus, dass β auch in dieser Formel die Konzentration im Gleichgewichtszustande darstellt. Ist also diese und die Anfangskonzentration bekannt, so ist $\frac{x_1}{x_2}$ bekannt, und sind α und γ leicht aus obengenannten Formeln zu berechnen.

Die Konstante δ kann wieder aus einer Reihe Zeitversuchen gefunden werden.

Sind diese drei Konstanten bekannt, so sind auch wieder k_1 und k_2 zu berechnen.

Mannoseureïdbildung.

Schoorl wies nach, dass dieses Ureïd aus zwei Molen des Zuckers und einem Mol des Harnstoffs besteht, so dass die Reaktion folgendermassen verläuft:

$$2\, C_6H_{12}O_6 + NH_2 . CO . NH_2 \rightleftarrows C_6H_{12}O_5 . N . CO . N . O_5H_{12}C_6 + 2\, H_2O.$$

Es seien: die Anfangskonzentration der Mannose $= C_0$,

" " des Harnstoffs $= C_0'$

und nach t Stunden die Konzentration der Mannose $= C$, so ist an jenem Zeitpunkt die des Harnstoffs $C_0' - \frac{1}{2}(C_0 - C) = (C_0' - \frac{1}{2} C_0) + \frac{1}{2} C$ und die des Ureïds $\frac{1}{2}(C_0 - C)$.

Die Differentialgleichung wird also:

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C^2 \{(C_0' - \tfrac{1}{2} C_0) + \tfrac{1}{2} C\} - \tfrac{1}{2} k_2 (C_0 - C),$$

$$t = \frac{2}{k_1} \int \frac{dC}{-C^3 - (2\,C_0' - C_0)\,C^2 - \frac{k_2}{k_1} C + \frac{k_2}{k_1} C_0} = \frac{2}{k_1} \int \frac{dC}{(\beta - C)(\alpha + \gamma C + C^2)}.$$

Integriert findet man oben genannte Formel (C); in diesem Fall ist aber:

$$\delta = k_1 (\alpha + \beta\gamma + \beta^2),$$

$$\gamma - \beta = 2\,C_0' - C_0, \quad \alpha - \beta\gamma = \frac{k_2}{k_1}, \quad \alpha\beta = \frac{k_2}{k_1} C_0.$$

Aus diesen drei letzten Beziehungen findet man:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{\beta^2 (2\, C_0' - C_0 + \beta)}{C_0 - \beta}.$$

Wird $\frac{k_2}{k_1}$ berechnet aus der Gleichgewichtsbedingung, indem man $-\frac{dC}{dt} = 0$ setzt, so kommt derselbe Ausdruck heraus, nur steht darin an Stelle von β C_∞. Also ist auch hier β die Konzentration der Mannose im Gleichgewichtszustande.

Schoorls Versuche. Die Zuckerkonzentrationen in den verschiedenen Zeitpunkten werden andere, als wenn die Reaktion als bimolekular verlaufend angenommen wird, da dann ein ganz anderer Stoff gebildet wird, und die Drehung, welche auftreten würde, wenn alles zersetzt ist, eine andere ist als im obigen Fall. Wenn alles sich zersetzte, so würde die Konzentration des Mannoseureids 0·2193 sein (8·42 %); $[\alpha_D] = 45{\cdot}8^0$, und daraus ergibt sich, dass die Enddrehung $-7{\cdot}71^0$ sein würde.

$C_0 = 0{\cdot}4386$ $\qquad \alpha = 0{\cdot}3025$

$C_0' = 0{\cdot}5$ $\qquad \gamma = 0{\cdot}7688$

$\beta = 0{\cdot}2074$ $\qquad \alpha - {}^1/_4\gamma^2 = 0{\cdot}1547$

$\frac{k_2}{k_1} = 0{\cdot}1430$ $\qquad \sqrt{\alpha - {}^1/_4\gamma^2} = 0{\cdot}3933$

$C_0 + {}^1/_2\gamma = 0{\cdot}8230$

Aus diesen Zahlen und Formel (C) ist δ zu berechnen.

t in Stunden	Drehung	C_{Zucker}	δ
0	+ 2·25°	0·4386	—
$5^1/_4$	+ 1·82	0·4197	[0·0201]
$22^1/_4$	+ 0·9	0·3792	0·0177
72	— 0·92	0·2990	0·0185
$95^1/_2$	— 1·37	0·2792	0·0182
$119^1/_2$	— 1·77	0·2616	0·0186
167	— 2·27	0·2395	0·0190
263	— 2·75	0·2184	0·0198
∞	— 3	0·2074	
			0·0186

Eigene Versuche. Die Anfangskonzentration der Mannose war dieselbe wie bei Schoorls Versuchen, aber die des Harnstoffs ungefähr die Hälfte, also:

$C_0 = 0{\cdot}4386$ $\qquad \alpha - {}^1/_4\gamma^2 = 0{\cdot}2873$

$C_0' = 0{\cdot}2412$ $\qquad \sqrt{\alpha - {}^1/_4\gamma^2} = 0{\cdot}5360$

$\beta = 0{\cdot}2977$ $\qquad C_0 + {}^1/_2\gamma = 0{\cdot}6093$

$\alpha = 0{\cdot}3165$

$\gamma = 0{\cdot}3415$

t in Stunden	Drehung	C_{Zucker}	δ
0	$+ 2.25^{\circ}$	0.4386	—
19.56	+ 1.52	0.4065	[0.0213]
44.43	+ 1	0.3836	0.0181
70.73	+ 0.48	0.3606	0.0190
92.18	+ 0.25	0.3505	0.0180
118.13	— 0.09	0.3355	0.0191
142.46	— 0.28	0.3272	0.0192
167.13	— 0.40	0.3219	0.0186
211.8	— 0.59	0.3135	0.0186
∞	— 0.95	0.2977	0.0186

Aus den Beziehungen, welche für die verschiedenen Typen von bimolekularen Reaktionen (Seite 264 und 265) abgeleitet sind, folgt, dass die Konstante α aus der Formel (B) leicht in β auszudrücken ist; für Typus I ist $\alpha = \frac{C_0 \beta}{2\beta - C_0}$; für Typus IIa ist $\alpha = \frac{C_0^2}{\beta}$, und für Typus IIb ist $\alpha = \frac{C_0 \beta}{\beta - C_0}$. Dasselbe gilt für die Konstanten α und γ, welche in Formel (C), die für die trimolekulare Reaktion abgeleitet ist, vorkommen; aus den Beziehungen auf Seite 269 folgt, dass:

$$\alpha = \frac{C_0^2 \beta^2}{C_0^2 - 3 C_0 \beta + 3\beta^2} \quad \text{und:} \quad \gamma = \frac{C_0 \beta (C_0 - \beta)}{C_0^2 - 3 C_0 \beta + 3\beta^2}.$$

Es macht nichts aus, ob die Konzentrationen der Stoffe des Systems, das umgewandelt wird, dieselben sind oder differieren; auch in diesem Fall sind α und γ in der Endkonzentration β auszudrücken (siehe Seite 267 und 270).

Wir kommen also zum allgemeinen Schluss:

„Die Formeln, welche sich auf die Umwandlungsgeschwindigkeit von mono-, bi- und trimolekularen Reaktionen beziehen, die bei bestimmter Temperatur in einem homogenen System verlaufen, und bei denen Gleichgewicht auftritt, enthalten, ausser der Konstanten, welche sich auf die Umwandlungsgeschwindigkeit bezieht, zwei andere Konstanten, wovon die eine die Anfangskonzentration ist (event. Konzentrationen) und die andere die Endkonzentration des sich umwandelnden Systems.“

Diese Werte für α und γ in β sind in die Formeln nicht eingeführt worden, weil die Berechnungen und die Formeln selbst dadurch nicht vereinfacht werden.

Kapitel II.

Anwendung auf Enzymwirkungen.

Formeln von Henri[1]) und Herzog[2]).

In seinen „Lois générales de l'action des diastases" gibt Henri eine ausführliche historische Übersicht über die Untersuchungen in dieser Richtung[3]). Ich verzichte deshalb auf eine derartige Übersicht und will nur darauf hinweisen, dass die Resultate von verschiedenen Forschern[4]) zeigen, dass die Inversion von Saccharose durch Invertase oder von Salicin durch Emulsin anders vor sich geht, als wenn diese Stoffe durch Säuren invertiert werden. Die Formel, welche den Verlauf einer monomolekularen Reaktion darstellt:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C},$$

wobei kein Gleichgewicht auftritt, gibt, auf die Zersetzung von Saccharose durch Invertase angewandt, von Anfang bis zum Ende der Reaktion immer zunehmende Werte für k, und auf die von Salicin durch Emulsin immer abnehmende Werte. R. O. Herzog hat die Reaktionsgeschwindigkeit der Spaltung von Glukose und Fruktose durch Zymin[5]) studiert und hat gefunden, dass es sich hier um einen rein monomolekularen Verlauf handelt. Er fügt hinzu, dass seine Untersuchungen einen vorläufigen Charakter tragen und zur Orientierung dienen.

Schon in der Einleitung bemerkte ich, dass mehrere, auch von andern erwähnte Tatsachen darauf hinweisen, dass die durch Enzyme hervorgerufenen Reaktionen Gleichgewichtsreaktionen sind. Mir gelang es nachzuweisen, dass die Zersetzung von Saccharose durch Invertase wahrscheinlich, und die von Salicin durch Emulsin fast sicher reversibel ist. Anfangs war es deshalb meine Meinung, dass die Vernachlässigung dieses Gleichgewichts vielleicht die gefundenen Abweichungen verursachen könnte. Später wird sich herausstellen, dass dies nicht die einzige Ursache ist, aber dass die Konzentration des Stoffs, welcher invertiert wird, und die Konzentration der auftretenden Spaltungsprodukte die Intensität des Enzyms beeinflussen.

[1]) Diese Zeitschr. **39,** 194—216 (1901).

[2]) Versl. van den koninkl. Akad. Amsterdam. 31. Oktbr. 1903.

[3]) Loc. cit. 30—50.

[4]) O'Sullivan und Thompson, Chem. Soc. **57,** 834 (1890). — Tammann, Diese Zeitschr. **3,** 25 (1886) und **18,** 435 (1895). — Zeitschr. f. physiolog. Chemie **16,** 286 (1892). — Duclaux, Microbiologie II, 1899. — Ann. de l'Institut Pasteur (1898). — Adrien J. Brown, Chem. Soc. **81,** 373 (1902).

[5]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **37,** 149 (1902).

Henri hat auf empirischem Wege eine Formel abgeleitet, welche im Anfang ziemlich gut den Reaktionsverlauf der Inversion von Saccharose durch Invertase darstellt, aber bedeutend abnehmende Werte für den Reaktionskoeffizienten gibt für die Umsetzung von Salicin durch Emulsin. Er geht von einer von Ostwald[1]) gegebenen Differentialgleichung aus:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left(1 + \varepsilon \frac{x}{a}\right)(a - x).$$

Integriert man und setzt für $t = 0$ $x = 0$, so findet man:

$$k_1 (1 + \varepsilon) = \frac{1}{t}\left[\ln \frac{a}{a - x} + \ln \left(1 + \varepsilon \frac{x}{a}\right)\right].$$

Aus verschiedenen Versuchsergebnissen findet er, dass ε ungefähr $= 1$ ist, und auf Grund dieses Wertes gewinnt er die Formel:

$$2 k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a + x}{a - x}.$$

In obiger Differentialgleichung ist $a = C_0$ und $x = C_0 - C$; führen wir diese Werte ein, so erhalten wir:

$$\frac{\varepsilon}{C_0} \cdot \frac{dt}{dC} = \frac{1}{C^2 - \frac{C_0 (1 + \varepsilon)}{\varepsilon} C}.$$

Beachten wir das auftretende Gleichgewicht, so müssen wir Formel (B) anwenden (Seite 262):

$$\gamma = \frac{1}{t} \ln \frac{(C_0 - \beta)(C - \alpha)}{(C_0 - \alpha)(C - \beta)}.$$

$$\frac{\gamma}{\alpha - \beta} \cdot \frac{dt}{dC} = \frac{1}{C^2 - (\alpha + \beta) C + \alpha\beta}.$$

β ist die Konzentration des Zuckers im Gleichgewichtszustande, also sehr gering, denn $\pm 99\,\%$ werden umgewandelt; setzen wir $\beta = 0$, so finden wir:

$$\frac{\gamma}{\alpha} \cdot \frac{dt}{dC} = \frac{1}{C^2 - \alpha C},$$

eine Gleichung, welche ganz mit der von Henri aufgestellten übereinstimmt. Seine Formel ist also ganz in Formel (B) enthalten, wenn wir darin β, die Endkonzentration, den andern Grössen gegenüber vernachlässigen. Für die Zersetzung von Salicin durch Emulsin ist Herzog von der Differentialgleichung ausgegangen:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left(1 - \varepsilon \frac{x}{a}\right)(a - x),$$

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie **2**, II, 265.

welche nach Integration und für $t = 0$ $x = 0$, gibt:

$$k_1(1-\varepsilon) = \frac{1}{t} \ln \frac{a - \varepsilon x}{a - x}.$$

Gibt er dem ε Werte von 0·6 bis 0·8, so findet er befriedigende Werte für den Reaktionskoeffizient.

Aus den Tabellen 1—7 auf Seite 279—282 stellt sich heraus, dass Formel (B), welche das Gleichgewicht berücksichtigt, keine befriedigenden Werte für die Reaktionskoeffizienten gibt; man wird sich also nicht wundern, dass die oben erwähnte, empirisch abgeleitete, darin enthaltene Formel den Beobachtungen nicht entspricht.

Experimentelle Untersuchung.

Übersicht. Wird eine Lösung von Saccharose ($^1/_4$-norm.) bei 25° der Wirkung von Invertase ausgesetzt, so tritt Spaltung in Glukose und Fruktose ein, und die Lösung zeigt eine Enddrehung von — 3·26°.

Wird eine entsprechende Lösung von Saccharose durch HCl ($^1/_4$-norm.) invertiert, so wird die Enddrehung — 3·42°.

Eine Lösung, welche in 100 ccm 4·5203 g Glukose enthält und ebensoviel Fruktose, also so viel von beiden Stoffen, wie nach vollständiger Inversion einer $^1/_4$-norm. Saccharoselösung vorhanden ist, gibt auch eine Drehung von — 3·42°.

Eine Lösung, welche gleiche Mengen Fruktose und Glukose enthielt, zeigte eine Anfangsdrehung von — 12·46°. Nach zwei Monaten war diese unter Einwirkung von Invertase — 12·29° geworden.

Alle von mir untersuchten Lösungen enthielten $^1/_2$ % NaF, um der Bakterieneinwirkung vorzubeugen. Die Polarisationen fanden alle bei konstanter Temperatur (25°) statt.

Die Saccharose qua talis aus einem Gemisch mit ungefähr 99 % Invertzucker abzusondern, kann wohl als unmöglich betrachtet werden. Die grosse Analogie jedoch, welche zwischen dieser Disaccharidbildung besteht, und der, welche von E. Fischer und Armstrong[1]) beobachtet wurde, und das Auftreten der genannten, wiederholt konstatierten Drehungsdifferenzen lässt vermuten, dass wir es auch hier mit einem reversiblen Prozess zu tun haben.

Eine Salicinlösung ($^1/_{16}$-norm.), welche bei 25° durch Emulsin in Glukose und Saligenin gespalten wurde, gab als Enddrehung + 1·03°. Eine Lösung, welche wieder so viel Glukose und Saligenin enthält, als nach vollständiger Spaltung von $^1/_4$-norm. Salicinlösung entsteht, gibt

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3151 (1902).

eine Drehung von $+1{\cdot}18^0$. Diese Lösung, mit der gleichen Menge Emulsin versetzt, wie die $^1/_{16}$-norm. Salicinlösung enthalten hatte, gab eine Drehung von $1{\cdot}03^0$, nachdem sie einen halben Monat im Thermostaten gehangen hatte. Die gebildete Quantität Salicin ist 0·829 g pro Liter.

Auf folgende Weise kann qualitativ bewiesen werden, dass hier Salicin entsteht, also dass die Reaktion reversibel ist. Die Glukose wurde soweit als möglich durch Gärung entfernt, und das Saligenin nach Filtration der Lösung durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther. Es ist nicht ausgeschlossen, dass hierbei ein wenig Salicin durch die Hefe umgewandelt wird. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingeengt, nachdem zuvor eine auftretende Trübung durch Filtration entfernt worden war. Das Volumen betrug $\pm$ 5 ccm; zu $\pm$ 2 ccm wurde ein Tropfen Ferrichlorid gefügt. Farbänderung trat nicht auf, ein Zeichen, dass Saligenin nicht anwesend war, weil eine Spur dieses Stoffs eine blaue Farbänderung gibt. Eine verdünnte Salicinlösung gibt mit Ferrichlorid nichts. Der Rest der Lösung wurde zum trocknen Zustand verdampft und gab mit konzentrierter Schwefelsäure eine rote Farbänderung (Rutilinbildung). Man muss besonders dafür Sorge tragen, dass das Saligenin vollständig aus der Flüssigkeit entfernt ist, weil auch dieser Stoff mit konzentrierter Schwefelsäure eine rote Farbänderung gibt. Besonders angestellte Kontrolluntersuchungen haben mich davon überzeugt, dass auf diese Weise Saligenin vollständig aus der Flüssigkeit entfernt werden kann. Geht man von einer $1^0/_0$igen Saligeninlösung aus, und schüttelt man diese so lange mit Äther aus, dass weder der Rückstand, der nach Einengung des Äthers in warmes Wasser aufgenommen wurde, noch die Flüssigkeit selbst mit Ferrichlorid eine Farbänderung gibt, so tritt eine solche auch bei der zum Trocknen eingedampften Flüssigkeit beim Zusatz von konzentrierter H_2SO_4 nicht ein. Bringt man schliesslich noch in einen Kolben von 50 ccm $^1/_2$ ccm einer $1^0/_0$igen Salicinlösung, also 5 mg Salicin mit 1 g Glukose, und wird der Rest mit einer $1^0/_0$igen Saligeninlösung angefüllt, so wird auf diese Weise das Salicin angezeigt, welches in der Lösung anwesend ist.

Tammann[1]) kommt auch zum Ergebnis, dass die Enzyme nicht die ganze Substanz zersetzen; aber er betrachtet die Reaktionen nicht als reversibel, weil, wie er bemerkt, die Grenze, welcher man sich nähert, nicht zurückgeht, wenn man eine gewisse Menge der Reaktionsprodukte

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **16,** 271 (1891); diese Zeitschr. **18,** 426 (1895).

hinzufügt. Man kann hiergegen anführen, dass das Gleichgewicht nach der Seite der Zersetzungsprodukte bedeutend verschoben ist, und dass die umgekehrte Reaktion sehr langsam verläuft. Später werde ich dieses ausführlicher behandeln.

Bei der Rückbildung des Salicins waren $1^1/_2$ Monate nötig, ehe eine merkbare Drehungsdifferenz auftrat, bei der Saccharosebildung zwei Monate. Ähnliches wurde von Emmerling[1]) bei der Rückbildung von Amygdalin aus Mandelsäurenitrilglukosid und Glukose wahrgenommen.

Experimentelle Einzelheiten. Die benutzte Saccharose wurde bereitet, indem man den besten Kristallzucker in Wasser löste, mit 96 % Alkohol fällte, mit reinem Äther auswusch und dann trocknete. Die polarimetrische Untersuchung einer 10 %igen Lösung ergab, dass sie vollkommen rein war.

Das Salicin und das Saligenin waren von Kahlbaum bezogen. Sie wurden umkristallisiert und ihre Reinheit durch Schmelzpunktbestimmungen festgestellt.

Die Invertase und das Emulsin waren von Merck.

Die Glukose und die Fruktose wurden aus dem Laboratorium des „Departement van Financiën" bezogen.

Die benutzten Lösungen enthielten alle 5 g Fluornatrium pro Liter, um Bakterieneinwirkung vorzubeugen; die Fluornatriumlösung wurde erst gekocht. Überdies wurden alle benutzten Flaschen und Stöpsel sorgfältig sterilisiert. Hierzu wurden die Guttaperchastöpsel einige Zeit in einer Flasche mit Wasser gekocht, welche mit einem sterilen Wattepfropfen verschlossen war; sie wurden mit einer ausgeglühten Zange herausgeholt und durch die freie Flamme bewegt, bis sie trocken waren. Es wurde dafür gesorgt, dass man den in den Hals der Flasche zu steckenden Teil nicht berührte. Die Masskolben, in denen die Lösungen hergestellt wurden, waren zuvor mit Alkohol und darauf mit Äther gewaschen und getrocknet worden. Der Trichter, durch den die Substanz in die Flasche gebracht wurde, und das Glas, auf dem der Zucker gewogen wurde, waren zuvor in der Flamme getrocknet worden. Drei Lösungen, die in dieser Weise hergestellt und vom 30. Januar bis 24. März aufbewahrt worden waren, gaben auf Agarplatten keine Kulturen. Wiederholt habe ich so drei oder vier Tage alte Lösungen untersucht, von denen jedesmal verschiedene Mengen zur eigentlichen Untersuchung benutzt worden waren, und in keinem einzigen Fall waren Kulturen von Mikroorganismen wahrnehmbar. Die in der oben erwähnten Weise geschlossenen Flaschen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34,** 3810 (1901).

von 25 ccm Inhalt, in denen $\pm$ 200 ccm Flüssigkeit, wurden an kupferne Haken in den Thermostat von 25° gehängt. Die Lösungen wurden in einem Halbschattenapparate nach Lippich von Schmidt und Haensch untersucht. Der für die Untersuchung benutzte Teil der Lösung wurde immer fortgeschüttelt, um der Infektion durch Mikroorganismen möglichst vorzubeugen.

Die Enzymlösung wurde in der Weise hergestellt, dass in einen 50 ccm-Kolben 500 mg gebracht und mit der NaF-Lösung aufgefüllt wurde. Die Lösung blieb unter wiederholtem Schütteln drei Stunden stehen. Darauf wurde sie durch einige gehärtete Filter, welche erst mit Alkohol übergossen und dann bei 110° getrocknet worden waren, filtriert und die Flüssigkeit in einer zuvor sterilisierten Flasche aufgefangen. Die Enzymlösungen, welche auf diese Weise vollständig klar zu erhalten sind, wurden auf 25° vorgewärmt; dann wurden 10 ccm derselben zu 200 ccm einer Saccharose- oder Salicinlösung hinzugefügt, die von der Substanz so viel enthielten, dass nach der Vermischung die 210 ccm Flüssigkeit die gewünschte Normalität hatten. Diese wurde noch durch eine Polarisation geprüft.

Da die Drehung des Invertzuckers von der Temperatur abhängig ist, und da es wünschenswert war, die Drehungen bei der Temperatur auszuführen, bei der die Zersetzung stattfindet, wurden in dieser Richtung besondere Vorsorgen getroffen. Die Methode war dieselbe, deren sich Cohen[1]) bei der Untersuchung der Inversionsgeschwindigkeit von Saccharose in Alkohol-Wassergemischen bediente. Das Polarimeterrohr (2 dm) war von einem Wassermantel umgeben, durch den fortwährend Wasser aus dem Thermostaten strömte, das durch ein zur Wärmeisolation mit Paraffin und Flanell umgebenes Glasrohr zugeführt wurde. Nachdem das Wasser durch den Mantel geströmt war, wurde es durch eine kleine kupferne Saug- und Druckpumpe in den Thermostaten zurückgebracht.

Die Pumpe, deren ich mich bediente, war etwas grösser und konnte leicht 1200 ccm pro Minute um das Polarimeterrohr strömen lassen. Auch die Rohre von der Pumpe nach dem Thermostaten zurück waren mit Flanell und Paraffin umgeben. Vor jeder Beobachtung wurde die Pumpe, die von einem Heissluftmotor getrieben wurde, 15 und 20 Minuten in Bewegung gesetzt, und wenn nur die Zimmertemperatur nicht zu niedrig war, wofür man leicht sorgen konnte, war keine nennenswerte Temperaturabnahme, höchstens 0·1°, zu bemerken.

---

[1]) Maandblad voor Natuurwetenschappen 1898; diese Zeitschr. 28, 145 (1899).

Anwendung der verschiedenen Formeln.

Berücksichtigt man bei diesen Zersetzungen das Gleichgewicht, so gehören sie zum Typus IIa:

$$A_1 \rightleftarrows B_1 + B_2,$$

wenn wir wieder die Konzentrationsänderung des Wassers vernachlässigen.

Ist also β, die Konzentration des Zuckers im Gleichgewichtszustande, bekannt, so kann α berechnet werden aus der Gleichung:

$$\alpha\beta = C_0^2,$$

und γ aus einer Reihe von Zeitversuchen mit Hilfe der Formel (B), welche für alle bimolekularen Reaktionen gilt, bei denen Gleichgewicht auftritt.

Die vier folgenden Tabellen enthalten die Resultate eigener Beobachtungen und beziehen sich auf die Zersetzung von Saccharose unter Zusatz von Invertase und brauchen keine nähere Erklärung.

Tabelle 1.

$C_0 = 0{\cdot}25$; $\beta = 0{\cdot}0027$; $\alpha = 23{\cdot}148$.

t in Min.	C_{Zucker}	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$	$2k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{2C_0 - C}{C}$ [1]	$\gamma = \frac{1}{t} \ln \frac{(C_0-\beta)(\alpha-C)}{(\alpha-C_0)(C-\beta)}$
75	0·2337	0·00039	0·00075	0·00040
150	0·2161	0·00042	0·00079	0·00043
240	0·1964	0·00044	0·00079	0·00045
690	0·1079	0·00053	0·00081	0·00054
1620	0·0232	0·00064	0·00081	0·00067
2875	0·0061	0·00056	0·00066	0·00065
∞	0·0027	—	—	—

Tabelle 2.

$C_0 = 0{\cdot}25$; $\beta = 0{\cdot}0027$; $\alpha = 23{\cdot}148$.

t in Min.	C_{Zucker}	k	$2k_1$	γ
123	0·2267	0·00034	0·00066	0·00035
240	0·2025	0·00038	0·00070	0·00040
366	0·1782	0·00040	0·00070	0·00041
483	0·1568	0·00042	0·00070	0·00043
600	0·1373	0·00043	0·00070	0·00044
758	0·1144	0·00045	0·00070	0·00046
960	0·0881	0·00047	0·00070	0·00048
1200	0·0625	0·00050	0·00070	0·00052
1440	0·0423	0·00053	0·00072	0·00055
∞	0·0027	—	—	—

[1]) Formel von Henri. Für die Berechnungen sind Briggsche Logarithmen verwandt worden.

Tabelle 3.

$C_0 = 0{\cdot}4983$; $\beta = 0{\cdot}0052$; $\alpha = 47{\cdot}75$.

t in Min.	C	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$	$2k_1 = \frac{1}{4} \ln \frac{2C_0 - C}{C}$	$\gamma = \frac{1}{t} \ln \frac{(C_0 - \beta)(\alpha - C)}{(\alpha - C_0)(C - \beta)}$
33	0·4932	0·00013	0·00027	0·00014
120	0·4774	0·00015	0·00030	0·00016
243	0·4540	0·00017	0·00032	0·00017
385	0·4283	0·00017	0·00032	0·00017
543	0·3984	0·00018	0·00032	0·00018
720	0·3692	0·00018	0·00032	0·00018
991	0·3239	0·00019	0·00032	0·00019
1271	0·2799	0·00020	0·00032	0·00020
1528	0·2429	0·00020	0·00032	0·00021
2335	0·1534	0·00022	0·00032	0·00022
∞	0·0052	—	—	—

Tabelle 4.

$C_0 = 0{\cdot}1250$; $\beta = 0{\cdot}0012$; $\alpha = 13{\cdot}02$.

t in Min.	C	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$	$2k_1 = \frac{1}{4} \ln \frac{2C_0 - C}{C}$	$\gamma = \frac{1}{t} \ln \frac{(C_0 - \beta)(\alpha - C)}{(\alpha - C_0)(C - \beta)}$
120	0·1031	0·00070	0·0013	0·00071
240	0·0829	0·00074	0·0013	0·00076
360	0·0622	0·00084	0·0013	0·00086
485	0·0456	0·00090	0·0013	0·00092
602	0·0320	0·00098	0·0014	0·00101
772	0·0195	0·00104	0·0014	0·00108
990	0·0095	0·00113	0·0014	0·00118
∞	0·0012	—	—	—

Die zwei folgenden Tabellen — gleichfalls eigene Beobachtungen — beziehen sich auf die Zersetzung von Salicin durch Emulsin.

Tabelle 5.

$C_0 = 0{\cdot}0625$; $\beta = 0{\cdot}0029$; $\alpha = 1{\cdot}347$.

t in Min.	C	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$	$0{\cdot}4 k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{0{\cdot}4 C_0 + 0{\cdot}6 C}{C}$ [1]	$\gamma = \frac{1}{t} \ln \frac{(C_0 - \beta)(\alpha - C)}{(\alpha - C_0)(C - \beta)}$
120	0·0481	0·00095	0·00041	0·00104
230	0·0386	0·00091	0·00042	0·00100
355	0·0305	0·00088	0·00043	0·00097
482	0·0250	0·00082	0·00042	0·00089
602	0·0215	0·00077	0·00041	0·00086
722	0·0184	0·00073	0·00040	0·00083
872	0·0150	0·00071	0·00041	0·00081
1540	0·0092	0·00054	0·00034	0·00064

[1]) Formel von Herzog.



Tabelle 6.

$C_0 = 0{\cdot}0625$; $\beta = 0{\cdot}0029$; $\alpha = 1{\cdot}347$.

t in Min.	C	$k = \frac{1}{4} \ln \frac{C_0}{C}$	$0{\cdot}4\, k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{0{\cdot}4\, C_0 + 0{\cdot}6\, C}{C}$	$\gamma = \frac{1}{t} \ln \frac{(C_0 - \beta)(\alpha - C)}{(\alpha - C_0)(C - \beta)}$
121	0·0471	0·00101	0·00044	0·00111
224	0·0376	0·00098	0·00045	0·00108
371	0·0283	0·00092	0·00046	0·00102
480	0·0245	0·00084	0·00044	0·00094
643	0·0190	0·00080	0·00044	0·00090
784	0·0164	0·00076	0·00041	0·00084
1448	0·0088	0·00059	0·00037	0·00070
∞	0·0029	—	—	—

Aus diesen Tabellen geht hervor, dass die Formeln für die monomolekulare Reaktion und die, welche das auftretende Gleichgewicht berücksichtigt, zunehmende Werte für die Reaktionskoeffizienten geben, im Falle der Zersetzung von Saccharose durch Invertase, während sie abnehmende Werte geben für die Zersetzung von Salicin durch Emulsin. Die Werte von k und γ differieren selbst nur wenig in den verschiedenen Zeitpunkten, so dass die Vernachlässigung des Gleichgewichts hier auf den Reaktionsverlauf wenig Einfluss hat.

Die Formeln von Henri und Herzog geben beinahe konstante Werte, aber sie haben den Nachteil, dass sie teils empirisch sind; ε wird ja aus einer Reihe von Wahrnehmungen berechnet und nachher auf andere angewandt.

Enzymlösungen, welche einige Zeit gestanden haben.

Die Möglichkeit ist nicht ausgeschlossen, dass Enzymlösungen, die in der auf Seite 278 beschriebenen Weise hergestellt worden waren, sich noch ändern. Dies könnte dann verursachen, dass die Reaktionskoeffizienten in einem Fall fortwährend zunehmen oder im andern abnehmen. Die untenstehenden Tabellen aber — Ergebnisse eigener Beobachtungen — zeigen, dass diese Vermutung nicht richtig ist. Tabelle 7 und 8 beziehen sich auf einige meiner Versuche über die Zersetzung von Saccharose unter Zusatz von Invertase; Tabelle 9 und 10 auf die von Salicin unter Zusatz von Emulsin. Für Tabelle 7 und 9 wurden frische Enzymlösungen benutzt, wie sie sonst immer gebraucht worden waren, für Tabelle 8 und 10 dieselben Enzymlösungen, nachdem sie zwölf Tage im Thermostaten gewesen waren.

Zur Berechnung dienten die Formeln für die monomolekulare Reaktion und die von Henri und Herzog.

t in Minuten	C	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$	$2 k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{2 C_0 - C}{C}$

Tabelle 7.

$C_0 = 0{\cdot}25$. Frische Enzymlösung. Invertase.

t in Minuten	C	k	$2k_1$
124	0·2234	0·00039	0·00075
257	0·1942	0·00042	0·00077
366	0·1707	0·00045	0·00077
604	0·1264	0·00049	0·00078
777	0·0995	0·00051	0·00078
1424	0·0351	0·00060	0·00079
1763	0·0209	0·00061	0·00079

Tabelle 8.

$C_0 = 0{\cdot}25$. Enzymlösung, zwölf Tage alt. Invertase.

t in Minuten	C	k	$2k_1$
152	0·2193	0·00037	0·00070
413	0·1624	0·00045	0·00077
549	0·1376	0·00047	0·00076
655	0·1181	0·00050	0·00077
1333	0·0392	0·00060	0·00080
1844	0·0176	0·00062	0·00078

t in Minuten	C	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$	$0{\cdot}4 k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{0{\cdot}4 C_0 + 0{\cdot}6 C}{C}$

Tabelle 9.

$C_0 = 0{\cdot}0625$. Frische Enzymlösung. Emulsin.

t in Minuten	C	k	$0{\cdot}4k_1$
120	0·0481	0·00095	0·00041
230	0·0386	0·00091	0·00042
355	0·0305	0·00088	0·00043
482	0·0250	0·00082	0·00042
602	0·0215	0·00077	0·00041
722	0·0184	0·00073	0·00040
872	0·0150	0·00071	0·00041
1540	0·0092	0·00054	0·00034

Tabelle 10.

$C_0 = 0{\cdot}0625$. Frische Enzymlösung. Emulsin.

t in Minuten	C	k	$0{\cdot}4k_1$
186	0·0435	0·00085	0·00037
354	0·0323	0·00081	0·00039
551	0·0245	0·00074	0·00038
727	0·0197	0·00069	0·00037
830	0·0166	0·00069	0·00038
1600	0·0095	0·00051	0·00032

Aus diesen Tabellen geht hervor, dass die Invertase nach zwölf Tagen unverändert geblieben ist, und dass das Emulsin Reaktionskoeffizienten gibt, welche zwar etwas kleiner sind, aber die Differenzen sind gering.

Kapitel III.

Reaktionsgeschwindigkeit der Enzyme Invertase und Emulsin.

Intensitätsformel.

Als Resultat des vorigen Kapitels ergibt sich, dass die Enzymlösung bei 25°, qua talis sich nicht ändert, während doch eine fortwährende Zu- oder Abnahme der Koeffizienten auftritt. Nur das Medium, in dem das Enzym eine Wirkung ausübt, wird also einen Einfluss haben können und entweder eine Zu- oder Abnahme der Intensität des Enzyms hervorrufen. Wir dürfen voraussetzen, dass die Konzentrationsänderung mit der Zeit fortwährend dieser Enzymintensität proportional sein wird, und als Reaktionsgleichung schreiben:

$$-\frac{dC}{dt} = (k_1 C - k_2 (C_0 - C)^2)\, I.$$

Wir müssen I als Funktion von C kennen, um diese Gleichung integrieren und den Reaktionsverlauf verfolgen zu können.

Es ist unmöglich, diese Funktion auf theoretischem Wege zu finden, weil wir die Wirkungsweise des Enzyms, also das Wesen der Katalyse, nicht kennen. Wenn man auf diesem Wege Beziehungen für den Reaktionsverlauf zu finden versucht, so muss man von Hypothesen ausgehen.

Max Bodenstein[1]) geht, bei der Diskussion der Resultate Henris von folgender Voraussetzung aus:

„Wenn man eine Quantität Ferment φ zusammenbringt mit einem Gemisch, welches a_1 Saccharose und i Invertzucker enthält, so nimmt die Aktivität des Ferments ab 1. durch die Saccharose, 2. durch den Invertzucker. Diese Aktivitätsabnahme des Ferments ist der Quantität Saccharose und Invertzucker proportional gesetzt, so dass man sagen könnte: anstatt einer Fermentquantität φ haben wir einen Teil $\frac{\varphi}{m a_1 + n i}$, worin m und n Konstanten sind.“

Er gelangt zur Reaktionsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_2 \varphi}{m(a_1 - x) + n(i + x)} \cdot (a - x).$$

Integriert gibt diese Differentialgleichung:

$$k_2 \varphi = \frac{a}{t}\left[(m - n)\frac{x}{a} + n \ln \frac{a}{a - x}\right].$$

m und n wurden experimentell bestimmt aus den von Henri angestellten Versuchen und $m = 2$ und $n = 1$ genommen. Verschiedene

---

[1]) Thèses Paris 1903, p. 77.



Reihen geben konstante Werte für $k_2\varphi$, mit Ausnahme der verdünnten Lösungen[1]).

Gegen diese Hypothese, die tatsächlich zu einer empirischen Formel führt, kann man folgendes anführen. Bei der Wirkung von Invertase auf Saccharose sehen wir die Konstante, welche sich auf die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufs bezieht, fortwährend steigen: man kann nun schwerlich annehmen, dass diese Geschwindigkeit zunimmt, wenn die Aktivität des Enzyms abnimmt.

Henri[2]) geht von verschiedenen Hypothesen aus. Erstens nimmt er auf Grund von Fischers Untersuchungen über die Diastasen an, dass Verbindungen zwischen dem Ferment und der Saccharose und auch mit dem Invertzucker stattfinden; zweitens, dass nicht die ganze Menge des Ferments sich mit diesen Stoffen verbindet, sondern Gleichgewichtszustände eintreten. Zwei Annahmen sind nun noch möglich: 1. dass der nicht gebundene Teil des Ferments aktiv ist, oder 2. dass nur die Verbindung des Ferments mit der Saccharose umgewandelt wird und Hydrolyse verursacht.

Die zwei letzten Annahmen führen zu derselben Reaktionsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_3 (a - x)}{1 + m(a + x) + nx}.$$

Integriert: $k_3 = \frac{a}{t}\left[(m - n)\frac{x}{a} + n \ln \frac{a}{a - x}\right] + \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a + x}$;

m und n sind wieder Konstanten, welche, aus Versuchsreihen berechnet, resp. 30 und 10 sind. Diese Formel gibt für verdünnte Lösungen auch konstante Werte für k_3.

Die Gleichgewichtszustände, wie sie Henri sich denkt zwischen dem Enzym und den Zuckerarten, ändern sich während des Reaktionsverlaufs jeden Augenblick, weil die Konzentrationen der Stoffe, mit denen das Enzym sich verbindet, nur dann dieselben bleiben, wenn der Endzustand erreicht ist. Dann haben wir also:

$$\text{Saccharose} \rightleftarrows \text{Glukose} + \text{Fruktose},$$
$$\text{Saccharose} + \text{Enzym} \rightleftarrows \text{Saccharoseenzym},$$
$$\text{Invertzucker} + \text{Enzym} \rightleftarrows \text{Invertzuckerenzym}.$$

Nach Henri ist es im letzten Falle fast allein die Fruktose, welche sich mit dem Enzym verbindet. Einige seiner Versuche zeigen, dass der Zusatz von Fruktose einen Einfluss ausübt, der von Glukose nur einen geringen.

---

[1]) Thèses Paris 1903, p. 83.

[2]) Loc. cit. S. 85.

Ist φ die zugesetzte Menge Enzym, x die Menge, welche nicht gebunden wird, z die an Saccharose und y die an Invertzucker gebundene Menge, so sind:

$$x C_\infty = \frac{1}{m} z,$$

$$x(C_0 - C_\infty) = \frac{1}{n} y,$$

$$\varphi = x + y + z.$$

C_∞ ist die Konzentration im Endzustande.

Für $C_0 = 0{\cdot}25$ ist $C_\infty = 0{\cdot}0027$.

Führt man diese Werte ein, so findet man:

$$\varphi = (0{\cdot}0027\, m + 0{\cdot}2473\, n + 1)x = 3{\cdot}554\, x,$$

$$x = 0{\cdot}28\, \varphi.$$

Um den Einfluss der Konzentrationsänderung des Enzyms festzustellen, habe ich gleichzeitig drei Versuchsreihen angestellt, von $^1/_4$-norm. Saccharoselösung ausgehend. Für Gruppe I wurde die Enzymlösung in bekannter Weise bereitet und zugesetzt; für Gruppe II wurden 25 ccm der ersten Lösung verdünnt mit 25 ccm 0·5 $^0/_0$iger NaF-Lösung, und hiervon 10 ccm zu 100 ccm Saccharoselösung gefügt; für Gruppe III wurden 25 ccm der zweiten Enzymlösung mit 25 ccm NaF-Lösung verdünnt und hiervon wieder 10 ccm zu 200 ccm Saccharoselösung zugesetzt.

Die Konzentrationen der Enzymlösungen stehen also in folgendem Verhältnis 4 : 2 : 1, während die Saccharosekonzentrationen dieselben bleiben.

Auf diese drei Beobachtungsreihen ist die Formel Henris angewendet; aus den drei folgenden Tabellen geht hervor, dass die für k_3 gefundenen Werte konstant bleiben, ungeachtet, dass $m = 30$ und $n = 10$ für jede Gruppe genommen worden sind.

Tabelle 11.

$C_0 = 0{\cdot}25$. Enzymkonzentration $= \varphi$.

t in Minuten	$\frac{x}{a}$	k_3
88	0·0776	0·0076
228	0·204	0·0079
349	0·293	0·0077
454	0·402	0·0083
1111	0·784	0·0083
1668	0·915	0·0085

Tabelle 12.

$C_0 = 0{\cdot}25$. Enzymkonzentration $= {}^1/_2 \varphi$.

t in Minuten	$\frac{x}{a}$	k_3
125	0·0604	0·0041
307	0·145	0·0041
412	0·195	0·0042
1153	0·510	0·0044
1700	0·681	0·0043
2683	0·856	0·0041

Tabelle 13.

$C_0 = 0{\cdot}25$. Enzymkonzentration $= {}^1/_4 \varphi$.

t in Minuten	$\frac{x}{a}$	k_3
166	0·044	0·0022
344	0·085	0·0021
453	0·115	0·0022
1196	0·291	0·0022
2716	0·580	0·0021

Aus diesen Versuchen geht auch hervor, dass in diesen drei Fällen derselbe Endzustand erreicht wird. Die Konstanten m und n behalten denselben Wert, also ist, gleichgültig von welcher Enzymkonzentration wir ausgehen, die Enzymquantität, welche nicht gebunden ist, und die, welche an Saccharose und Invertzucker gebunden ist, derselbe Teil der zuerst hinzugefügten Menge, also:

$$x = 0{\cdot}28\,\varphi \text{ (für Versuchsreihe I)},$$
$$x' = 0{\cdot}28\,\varphi' \;(\varphi' = {}^1/_2\varphi; \text{ für Versuchsreihe II}),$$
$$x'' = 0{\cdot}28\,\varphi'' \;(\varphi'' = {}^1/_4\varphi; \text{ für Versuchsreihe III}).$$

Dies ist nur dann zu erwarten, wenn auch die Konzentration der Saccharose für Versuchsreihe II die Hälfte und für Versuchsreihe III ein Viertel der Konzentration ist, von der wir ausgingen.

Barendrecht[1]) wird zu der Hypothese geführt, dass die Enzyme ihre katalytische Wirkung durch Strahlung ausüben können, und kommt durch diese Annahme zu derselben Reaktionsgleichung wie Max Bodenstein (siehe Seite 283)[2]).

[1]) Versl. der koninkl. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam; Mai 1904. — Diese Zeitschr. **49**, 456 (1904).

[2]) Die Formel Barendrechts ist:

$$\frac{m}{na} t = \ln\left(\frac{1}{1-y}\right) + \frac{1-n}{n} y.$$

Hierin ist $y = \frac{C_0 - C}{C_0}$, oder $\frac{x}{a}$, wenn x die gebildete Quantität Invertzucker an den verschiedenen Zeitpunkten darstellt. In x wird obige Formel:

$$\frac{m}{na} t = \ln \frac{a}{a-x} + \frac{1-n}{n} \cdot \frac{a}{x}, \qquad \text{oder:} \qquad m = \frac{a}{t}\left[n \ln \frac{a}{a-x} + (1-n)\frac{a}{x}\right].$$

Es erhebt sich nun die Frage: Lässt sich auf experimentellem Wege ein Mass finden für die Grösse der Intensität, ungeachtet jeder Hypothese über die Wirkungsweise des Enzyms?

Die Autoren, welche bis jetzt die Aktivitätsfrage eines Enzyms behandelten, nehmen als Mass die Menge der pro Zeiteinheit umgewandelten Substanz. Dieser Standpunkt scheint mir nicht richtig. Bei der Bildung z. B. von Ester aus Essigsäure und Alkohol unter dem katalytischen Einfluss von HCl[1]) ändert die Aktivität des Katalysators sich nicht; der Reaktionskoeffizient bleibt ja während des ganzen Verlaufs konstant. Aus den Beobachtungen Knoblauchs, gehörend zum Typus I (siehe Seite 262), habe ich die folgende Versuchsreihe mit Formel (B) berechnet:

$C_0 = 1$ Anfangskonzentration der Essigsäure,
$C_0' = 12{\cdot}756$ " des Äthylalkohols und des Wassers,
$\beta = 0{\cdot}285$,
$\alpha = -26{\cdot}715$.

t in Minuten	$C_{\text{Essigsäure}}$	$0{\cdot}4343 \times \gamma$
44	0·8673	0·00198
53	0·8373	0·00206
62	0·8153	0·00204
70	0·7872	0·00214
108	0·7021	0·00212
117	0·6875	0·00209
124	0·6722	0·00210
148	0·6281	0·00211
155	0·6165	0·00211
313	0·4361	0·00212
322	0·4318	0·00211
374	0·4018	0·00208
384	0·3963	0·00208
433	0·3731	0·00207
442	0·3707	0·00206
∞	0·2850	Mittel 0·00209

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass nach 44 Minuten in 9 Minuten 0·022 g-Mol. Essigsäure umgewandelt werden, das ist 0·0024 g-Mol. pro Minute, während nach 374 Minuten in 10 Minuten 0·0055 g-Mol. umgewandelt werden, das ist 0·0055 g-Mol. pro Minute. Wenn Saccharose unter dem katalytischen Einfluss von Invertase gespalten wird, so wird im Gleichgewichtszustande die Substanzmenge, welche in der Zeiteinheit umgewandelt wird, Null sein, und dennoch kann man nicht sagen, dass die Intensität des Katalysators Null sei, denn fügt man wieder Saccharose hinzu, so wird wieder Spaltung auftreten. Die Intensität kann nur

[1]) Diese Zeitschr. **22**, 268 (1897). — Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **2**, II, 259.

dann Null werden, wenn das Enzym durch die im Medium anwesenden Stoffe oder durch zu hohe Temperatur zersetzt, oder der Reaktion vollständig entzogen wird, was bei den von mir untersuchten Umwandlungen nicht stattfindet.

Gehen wir, um ein Mass für die Enzymintensität zu finden, von der Bildung von Ester aus Essigsäure und Alkohol unter dem katalytischen Einfluss von HCl aus. Nach 117 Minuten ist die Konzentration der Essigsäure 0·6875 geworden, und wenn wir diesen Punkt als Anfangskonzentration nehmen, so wird 17 Minuten nachher die Konzentration 0·6722 und noch 31 Minuten später 0·6281 geworden sein. Der Endzustand bleibt derselbe, also auch die Konstante β, welche die Endkonzentration ist, und α, welche daraus abgeleitet wird; beide kommen in der Formel:

$$\gamma = \frac{1}{t} \ln \frac{(C_0 - \beta)(C - \alpha)}{(C_0 - \alpha)(C - \beta)}$$

vor. Nur C_0 wird 0·6875 anstatt 1. Auch die Werte für γ bleiben dieselben, da die Reaktionsgeschwindigkeit sich nicht ändert.

Gesetzt, die Reaktion verliefe so, dass die HCl-Konzentration immer zunähme, so würde dies in den Werten für γ eine fortwährende Zunahme verursachen. Wäre die Konzentration von HCl, also die dadurch bestimmte Intensität des Katalysators, nach 117 Minuten verdoppelt, so würde der Wert für γ verdoppelt gefunden werden, wenn wir die Konzentration als Anfangspunkt nähmen. In den Werten, welche γ erhält, wenn wir jedesmal eine andere Konzentration als Anfangspunkt nehmen und die Zeitabschnitte so wählen, dass während jedes Zeitabschnitts das γ sich wenig ändert und als konstant betrachtet werden kann, kann man das Mass für die Intensität finden; diese wird ja in jedem Moment dem γ proportional sein.

Die Intensitäten der Enzyme Invertase und Emulsin ändern sich mit den Konzentrationsänderungen der Stoffe, worauf sie einwirken. Aus untenstehenden Tabellen, worin γ vorkommt, berechnet, indem als Anfangskonzentration jedesmals die beistehende Konzentration genommen wurde, ist ersichtlich, dass die Zeitabschnitte 120 bis 200 Minuten betragen. Die Abschnitte dürfen nicht grösser genommen werden, weil dann das γ während eines solchen Abschnitts nicht als konstant betrachtet werden darf. Wenn sie näher zusammengerückt werden, so zeigt sich ein kleiner experimenteller Fehler sofort an in den Werten für γ.

Die Bedeutung von k' aus diesen Tabellen wird sich nachher herausstellen.

Die Umwandlung von Saccharose durch Invertase.

t in Minuten	C_{Zucker}	$\gamma \times 0.4343$	k'
Tabelle 14.			
$C_0 = 0.4983$; $\beta = 0.0052$; $\alpha = 47.75$.			
33	0·4932	0·000163	0·00064
120	0·4774	0·000179	0·00069
243	0·4540	0·000180	0·00069
385	0·4283	0·000200	0·00074
543	0·3994	0·000205	0·00074
720	0·3692	0·000212	0·00074
991	0·3239	0·000229	0·00076
1271	0·2799	0·000242	0·00076
1528	0·2429	0·000251	0·00076
2335	0·1534	—	—
Tabelle 15.			
$C_0 = 0.25$; $\beta = 0.0027$; $\alpha = 23.148$.			
123	0·2267	0·00043	0·00041
240	0·2025	0·00045	0·00041
366	0·1782	0·00048	0·00041
483	0·1568	0·00050	0·00041
600	0·1373	0·00051	0·00039
758	0·1144	0·00058	0·00041
960	0·0881	0·00065	0·00046
1200	0·0625	0·00074	0·00048
1440	0·0423	—	—
Tabelle 16.			
$C_0 = 0.1250$; $\beta = 0.0012$; $\alpha = 13.02$.			
120	0·1031	0·00081	0·00018
240	0·0829	0·00106	0·00022
360	0·0622	0·00110	0·00021
485	0·0456	0·00127	0·00022
602	0·0320	0·00139	0·00023
722	0·0195	0·00157	0·00024
990	0·0095	—	—

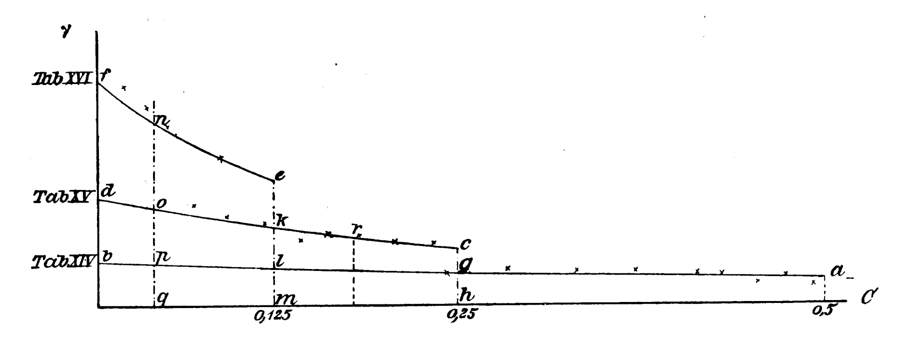
Die Umwandlung von Salicin durch Emulsin.

Tabelle 17.

$C_0 = 0.0625$; $\beta = 0.0029$; $\alpha = 1.347$.

t in Minuten	$C_{Salicin}$	$\gamma \times 0.4343$	k'
120	0·0481	0·00096	0·000016
230	0·0386	0·00091	0·000019
355	0·0305	0·00077	0·000019
482	0·0250	0·00064	0·000017
602	0·0215	0·00067	0·000019
722	0·0184	0·00072	0·000021

Die Tabellen 14, 15 und 16, welche sich auf die Umwandlung von Saccharose beziehen, sind graphisch dargestellt worden, indem als Abszisse die Konzentration der Saccharose und als Ordinate das γ eingesetzt worden ist. Weil die Intensität des Enzyms dem γ gerade proportional ist, sehen auch die *I*-Linien ebenso aus.



ab bezieht sich auf Tabelle 16, *cd* bezieht sich auf Tabelle 15, *ef* bezieht sich auf Tabelle 14.

Wir bemerken, dass die Intensität des Enzyms abnimmt, wenn die Anfangskonzentration zunimmt, und dass die Linien für die kleinste Anfangskonzentration stärker zunehmen, wie die für grössere Anfangskonzentrationen beim Fortschreiten der Reaktion.

ch ist die Intensität, wenn das Medium 0·25-norm. ist an Saccharose ohne Invertzucker;

gh ist die Intensität, wenn das Medium 0·25-norm. ist an Saccharose und 0·25-norm. an Invertzucker;

em ist die Intensität, wenn das Medium 0·125-norm. ist an Saccharose ohne Invertzucker;

km ist die Intensität, wenn das Medium 0·125-norm. ist an Saccharose und 0·125-norm. an Invertzucker;

lm ist die Intensität, wenn das Medium 0·125-norm. ist an Saccharose und 0·375-norm. an Invertzucker.

Nehmen wir einen Punkt n auf der Linie ef; das dazugehörende Medium ist 0·05-norm. an Saccharose und 0·075-norm. an Invertzucker. Setzen wir so viel Invertzucker hinzu, dass seine Normalität 0·2 wird, so entspricht der Punkt 0 einem solchen Medium; setzen wir so viel hinzu, dass die Normalität an Invertzucker 0·45 wird, so entspricht p diesem Medium; die Intensitäten sind dann oq und pq geworden. Zusatz von Invertzucker ruft Intensitätsabnahme hervor; je mehr zugesetzt wird, umso grösser ist diese Abnahme.

Setzen wir dem zu n gehörenden Medium Saccharose hinzu, z. B. so viel, dass die Lösung 0·175-norm. an Saccharose wird, so erhalten wir ein Medium, dem der Punkt r auf cd entspricht; wir sehen also von neuem eine Intensitätsabnahme auftreten, welche wieder umso grösser ist, je mehr hinzugefügt wird. Haben wir zwei Saccharoselösungen, die eine 0·125-norm., die zweite 0·25-norm., also den Punkten e und c entsprechend, und setzten wir zu beiden so viel Invertzucker hinzu, dass die Lösungen daran 0·125-norm. werden, so wird die Intensität der ersten Lösung km werden; der dem zweiten Medium entsprechende Punkt kommt auf die Linie mit einer Anfangskonzentration 0·375-norm. und wird also zwischen c und g liegen. Die Intensitätsabnahme im zweiten Falle wird kleiner sein als im ersten. Wird also zu zwei verschiedenen Saccharoselösungen eine gleiche Menge Invertzucker hinzugefügt, so wird die Intensitätsabnahme am grössten sein für die schwächste Lösung. Diese Intensitätsabnahmen werden eine Verzögerung im Reaktionsverlauf hervorrufen.

Auf experimentellem Wege kommt Henri zum selben Ergebnis[1]). Ich kann seinem Schluss, dass Zusatz von Saccharose beim Beginn der Reaktion die Reaktionsgeschwindigkeit nicht beeinflusst, und dass Zusatz von Saccharose in der Mitte der Reaktion Steigerung der Inversionsgeschwindigkeit verursachen soll, nicht beistimmen. In beiden Fällen tritt Abnahme der Intensität auf, also auch Verzögerung in der Inversionsgeschwindigkeit, wie das auch ersichtlich ist aus den Tabellen 1, 2, 3, 4 (Seite 279 ff.). Als Mass nahm Henri die Menge der pro Minute umgewandelten Substanz.

Aus der Tatsache, dass Zusatz von Invertzucker eine Verzögerung im Reaktionsverlauf hervorruft, darf man nicht, wie Bodenstein, schliessen, dass das Auftreten des Invertzuckers selbst, wenn eine Reaktion ohne Zusatz verläuft, verzögernd wirkt. Im Gegenteil, wir bemerken Steigerung der Intensitätslinien; fügt man Invertzucker oder Saccharose hinzu, so ändern wir dadurch unsern Ausgangspunkt, nämlich die Anfangskonzentration, und dadurch gelangen wir auf eine Intensitätslinie, welche mehr nach unten liegt.

Ich habe gefunden, dass diese Intensitätslinien ausgedrückt werden können durch die Formel:

$$\gamma = \frac{k'}{4\,C_0^2 + 2\,C_0 C + C^2},$$

[1]) Thèses p. 70—71.

also: $$I = k\gamma = \frac{kk'}{4\,C_0^2 + 2\,C_0\,C + C^2} = \frac{k_3}{4\,C_0^2 + 2\,C_0\,C + C^2}, \quad \text{(D)}$$

worin k und k' Konstanten sind.

In den Tabellen 14, 15 und 16 findet man die Werte von k' für verschiedene Anfangskonzentrationen.

Wir bemerken, dass k' beinahe dem C_0 proportional ist; nehmen wir dies an, so erhalten wir:

$$\gamma = \frac{p\,C_0}{4\,C_0^2 + 2\,C_0\,C + C^2},$$

und für $C = C_0$ wird diese Gleichung:

$$\gamma\,C_0 = {}^1/_7\,p,$$

das bedeutet, dass die durch die Punkte a, c, e usw. gehende Linie eine Hyperbel ist.

Die Intensitätslinie des Enzyms für verschiedene Saccharoselösungen, bei Abwesenheit von Invertzucker, differiert also wenig von einer Hyperbel.

Für die Umwandlung von Salicin durch Emulsin gilt die Gleichung:

$$I = \frac{k_3}{4\,C_0^2 - 2\,C_0\,C - C^2}. \quad \text{(E)}$$

Siehe für die Werte von k' Tabelle 17.

Die Werte von k' aus den zwei letzten Tabellen dürfen noch als genügend konstant betrachtet werden. Man denke daran, dass die gesamte Drehungsänderung nicht gross ist, weil die Anfangskonzentration gering ist, und also ein kleiner experimenteller Fehler sich um so deutlicher in den berechneten Werten für C fühlbar macht.

Anwendung auf die Umwandlung von Saccharose.

Benutzt man ein einfaches Prinzip, nämlich, dass die Grösse der Reaktionskonstanten der Intensität des Katalysators gerade proportional ist, so gelangt man für die Umwandlung von Saccharose durch Invertase zu untenstehender Reaktionsgleichung, welche, wie die Intensitätslinien und -formeln, einen empirischen Charakter hat:

$$-\frac{dC}{dt} = [k_1\,C - k_2(C_0 - C)^2]\,I = [k_1\,C - k_2(C_0 - C)^2]\,\frac{k_3}{4\,C_0^2 + 2\,C_0\,C + C^2},$$

$$k_2 k_3 \frac{dt}{dC} = \frac{4\,C_0^2 + 2\,C_0\,C + C^2}{C^2 - \left(\frac{k_1}{k_2} + 2\,C_0\right)C + C_0^2} = \frac{4\,C_0^2 + 2\,C_0\,C + C^2}{(C-\alpha)(C-\beta)}.$$

Integriert wird sie:

$$k_2 k_3 . t = (\alpha + a) \ln \frac{\alpha - C}{\alpha - C_0} + b \ln \frac{C_0 - \beta}{C - \beta} - (C_0 - C). \qquad \text{(F)}$$

β behält dieselbe Bedeutung, nämlich die Konzentration im Gleichgewichtszustande, und $\alpha\beta = C_0^2$:

$$a = \frac{\alpha(2C_0 + \beta) + 4C_0^2}{\alpha - \beta} \text{ und } b = \frac{\beta(2C_0 + \beta) + 4C_0^2}{\alpha - \beta}.$$

Sind also die Konzentrationen im Gleichgewichtszustande bekannt, so kann man aus obigen Formeln α, a und b berechnen und aus einer Reihe Zeitversuchen $k_2 k_3$ bestimmen.

Die Gleichung ist auf verschiedene Reihen mit verschiedenen Anfangskonzentrationen angewandt worden.

Ist: $C_0 = 0{\cdot}4983$,
so ist: $\beta = 0{\cdot}0052$,
$\alpha = 47{\cdot}75$,
$a = 1{\cdot}0227$,
$b = 0{\cdot}0209$.

Werden diese Werte eingeführt, so ergibt sich, wenn die Briggschen Logarithmen an die Stelle der Nep. Logarithmen treten, die Gleichung:

$$k_2 k_3 . t = 112{\cdot}3 \log \frac{\alpha - C}{\alpha - C_0} + 0{\cdot}048 \log \frac{C_0 - \beta}{C - \beta} - (C_0 - C).$$

Tabelle 18.

t in Minuten	C_{Zucker}	$k_2 k_3$
33	0·4932	0·000012
120	0·4774	0·000014
243	0·4540	0·000012
385	0·4283	0·000014
543	0·3994	0·000014
720	0·3692	0·000014
991	0·3239	0·000016
1271	0·2799	0·000014
1528	0·2429	0·000015
2335	0·1534	0·000015

Ist: $C_0 = 0{\cdot}25$,
so ist: $\beta = 0{\cdot}0027$,
$\alpha = 23{\cdot}148$,
$a = 0{\cdot}5136$,
$b = 0{\cdot}01086$.

Die Formel wird:

$$k_2 k_3 . t = 54{\cdot}48 \log \frac{\alpha - C}{\alpha - C_0} + 0{\cdot}025 \log \frac{C_0 - \beta}{C - \beta} - (C_0 - C).$$

t in Minuten	C_{Zucker}	$k_2\, k_3$
Tabelle 19.		
75	0·2337	0·000017
150	0·2161	0·000018
240	0·1964	0·000018
690	0·1074	0·000020
1620	0·0232	0·000021
2875	0·0061	0·000018
Tabelle 20.		
123	0·2267	0·000015
240	0·2025	0·000016
366	0·1782	0·000016
483	0·1568	0·000017
600	0·1373	0·000017
758	0·1144	0·000017
960	0·0881	0·000017
1200	0·0625	0·000017
1440	0·0423	0·000018

Ist: $C_0 = 0·1250,$

so ist: $\beta = 0·0012,$

$\alpha = 13·02,$

$a = 0·2560,$

$b = 0·0048.$

Die Formel wird:

$$k_2 k_3 . t = 30·57 \log \frac{\alpha - C}{\alpha - C_0} + 0·011 \log \frac{C_0 - \beta}{C - \beta} - (C_0 - C).$$

Tabelle 21.

t in Minuten	C_{Zucker}	$k_2\, k_3$
120	0·1031	0·000013
240	0·0829	0·000012
360	0·0622	0·000014
485	0·0456	0·000014
602	0·0320	0·000014
772	0·0195	0·000015

Anwendung auf die Umwandlung von Salicin.

Die Reaktionsgleichung für diese Umwandlung wird:

$$-\frac{dC}{dt} = [k_1 C - k_2 (C_0 - C)^2] \frac{k_3}{4 C_0^2 - 2 C_0 C - C^2},$$

$$k_2 k_3 \frac{dt}{dC} = \frac{4 C_0^2 - 2 C_0 C - C^2}{C^2 - \left(\frac{k_1}{k_2} + 2 C_0\right) + C_0^2} = \frac{4 C_0^2 - 2 C_0 C - C^2}{(C - \alpha)(C - \beta)}.$$

Integriert wird diese Gleichung:

$$k_2 k_3 . t = (C_0 - C) - (a + \alpha) \ln \frac{\alpha - C}{\alpha - C_0} - b \ln \frac{C_0 - \beta}{C - \beta}. \qquad (G)$$

β ist wieder die Konzentration im Gleichgewichtszustande:

$$\alpha\beta = C_0^2, \quad a = \frac{\alpha(2C_0 + \beta) - 4C_0^2}{\alpha - \beta} \text{ und: } b = \frac{\beta(2C_0 + \beta) - 4C_0^2}{\alpha - \beta}.$$

Ist: $C_0 = 0{\cdot}0625$,
so ist: $\beta = 0\,0029$,
$\alpha = 1{\cdot}347$,
$a = 0{\cdot}1165$,
$b = -0{\cdot}0114$.

Werden diese Werte eingeführt, so erhält man, wenn die Briggschen Logarithmen an die Stelle der Nep. Logarithmen treten, die Gleichung:

$$k_2 k_3 . t = (C_0 - C) + 0{\cdot}026 \log \frac{C_0 - \beta}{C - \beta} - 3{\cdot}366 \log \frac{\alpha - C}{\alpha - C_0}.$$

t in Minuten	C_{Salicin}	$k_2\, k_3$
	Tabelle 22.	
120	0·0481	0·000010
230	0·0386	0·000012
355	0·0305	0·000013
482	0·0256	0·000013
602	0·0215	0·000013
722	0·0184	0·000013
872	0·0150	0·000014
1540	0·0092	0·000012
	Tabelle 23.	
121	0·0471	0·000011
224	0·0376	0·000013
371	0·0283	0·000014
480	0·0245	0·000014
643	0·0190	0·000015
784	0 0164	0·000014
1448	0·0088	0·000013

Vereinfachung der beiden letzten Reaktionsgleichungen.

Aus den Versuchsergebnissen stellt sich heraus, dass das Gleichgewicht stark nach der Seite der Spaltungsprodukte von Saccharose und Salicin verschoben ist; $\pm$ 99 % der Saccharose und 95·4 % des Salicins werden durch die Enzyme umgewandelt. Nun ist es die Frage, ob wir in solchem Falle das auftretende Gleichgewicht vernachlässigen dürfen.

Aus den Tabellen 1—7 ist ersichtlich, dass die Werte von k und γ wenig differieren, und die folgenden Betrachtungen ergeben, dass jene Vernachlässigung wenig Einfluss hat. Hierdurch erlangen wir einfachere Formeln.

Für die Umwandlung von Saccharose durch Invertase ergibt sich die Reaktionsgleichung:

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C I = k_1 C \cdot \frac{k_3}{4 C_0^2 + 2 C_0 C + C^2},$$

$$-k_1 k_3 \frac{dt}{dC} = \frac{4 C_0^2 + 2 C_0 C + C^2}{C} = \frac{4 C_0^2}{C} + 2 C_0 + C.$$

Integriert man und setzt für $t = 0$, $C = C_0$, so findet man:

$$2 k_1 k_3 . t = (5 C_0 + C)(C_0 - C) + 8 C_0^2 \ln \frac{C_0}{C}. \qquad \text{(H)}$$

Diese Gleichung ist auf verschiedene Versuchsreihen angewandt worden.

t in Minuten	C_{Zucker}	$2 k_1 k_3$
	Tabelle 24.	
	$C_0 = 0{\cdot}4983$.	
33	0·4932	0·00108
120	0·4774	0·00123
243	0·4540	0·00129
385	0·4283	0·00131
543	0·3994	0·00133
720	0·3692	0·00134
991	0·3239	0·00135
1271	0·2799	0·00137
1528	0·2429	0·00138
2335	0·1534	0·00139
	Tabelle 25.	
	$C_0 = 0{\cdot}25$.	
123	0·2267	0·00068
240	0·2025	0·00073
366	0·1782	0·00074
483	0·1568	0·00075
600	0·1373	0·00076
758	0·1144	0·00076
960	0·0881	0·00077
1200	0·0625	0·00078
1440	0·0423	0·00080

t in Minuten	C_{Zucker}	$2 k_1 k_3$
	Tabelle 26. $C_0 = 0{\cdot}25$.	
75	0·2337	0·00077
150	0·2161	0·00081
240	0·1964	0·00082
690	0·1074	0·00089
1620	0·0232	0·00091
2875	0·0061	0·00080
	Tabelle 27. $C_0 = 0{\cdot}1250$.	
120	0·1031	0·00033
240	0·0829	0·00034
360	0·0622	0·00036
485	0·0456	0·00037
602	0·0320	0·00038
772	0·0195	0·00039

Die folgenden Tabellen sind den Versuchsreihen Henris[1]) entnommen und beziehen sich auf die Saccharosespaltung durch Invertase.

t in Minuten	Invertierter Teil $\frac{C_0 - C}{C_0}$	$2 k_1 k_3$
25. Februar 1901.	0·5-norm. Saccharose.	Henri Seite 55.
26	0·061	0·0087
115	0·316	0·0105
182	0·487	0·0110
311	0·713	0·0110
373	0·789	0·0111
511	0·892	0·0109
630	0·932	0·0104
2. Februar 1901.	0·5-norm. Saccharose.	Henri Seite 55.
66	0·038	0·00203
177	0·097	0·00196
330	0·186	0·00204
487	0·267	0·00206
698	0·372	0·00208
1358	0·628	0·00207
1959	0·777	0·00205
2. Februar 1901.	0·2-norm. Saccharose.	Henri Seite 55.
81	0·101	0·00072
181	0·230	0·00075
344	0·427	0·00079
502	0·577	0·00080
709	0·735	0·00081
1369	0·938	0·00076

[1]) Thèses. Paris 1903. Die Seiten, auf welchen die Tabellen in Henris Abhandlung vorkommen, sind über jeder Tabelle angegeben.

2. Februar 1901. 0·2-norm. Saccharose. Henri Seite 55.

t in Minuten	Invertierter Teil $\frac{C_0 - C}{C_0}$	$2 k_1 k_3$
66	0·084	0·00074
168	0·220	0·00078
334	0·426	0·00082
488	0·581	0·00083
696	0·746	0·00086
1356	0·952	0·00085

Für die Spaltung von Salicin durch Emulsin ergibt sich die Reaktionsgleichung: $-\frac{dC}{dt} = k_1 C \cdot \frac{k_3}{4 C_0^2 - 2 C_0 C - C^2}$.

Integriert man und führt für $t = 0$, $C = C_0$ ein, so findet man:

$$2 k_1 k_3 . t = 8 C_0^2 \ln \frac{C_0}{C} - (5 C_0 + C)(C_0 - C). \quad \text{(I)}$$

Die Anwendung auf die verschiedenen Versuchsreihen ergibt folgendes:

t in Minuten	C_{Salicin}	$2 k_1 k_3$
$C_0 = 0·0625$.	Tabelle 28.	
120	0·0481	0·000025
230	0·0386	0·000029
355	0·0305	0·000032
482	0·0256	0·000032
602	0·0215	0·000029
722	0·0184	0·000032
872	0·0150	0·000033
1540	0·0092	0·000028
	Tabelle 29.	
121	0·0471	0·00027
224	0·0376	0·00032
371	0·0283	0·00035.
480	0·0245	0·00034
643	0·0190	0·00035
784	0·0164	0·00034
1448	0·0088	0·00030

Die folgenden Tabellen sind wieder den Versuchsreihen Henris entnommen und beziehen sich auf die Salicinspaltung durch Emulsin.

30. Oktober 1902. 0·14-norm. Salicin. Henri, Seite 108 und 103.

t in Minuten	Invertierter Teil $\frac{C_0 - C}{C_0}$	$2 k_1 k_3$
25	0·132	0·00028
55	0·209	0·00024
87	0·306	0·00026
211	0·534	0·00029
271	0·603	0·00030
375	0·686	0·00029
1325	0·950	0·00028

t in Minuten	Invertierter Teil $\frac{C_0 - C}{C_0}$	$2 k_1 k_3$
30. Oktober 1902.	0·07-norm. Salicin.	Henri, S. 109 und 103.
24	0·174	0·00010
54	0·351	0·00013
86	0·450	0·00014
210	0·691	0·00013
270	0·775	0·00014
371	0·847	0·00014
8. Oktober 1902.	0·14-norm. Salicin.	Henri, S. 109 und 103.
31	0·110	0·00018
123	0·305	0·00019
211	0·447	0·00021
276	0·516	0·00021
343	0·583	0·00022
8. Oktober 1902.	0·07-norm. Salicin.	Henri, Seite 109.
122	0·476	0·00010
209	0·651	0·00011
275	0·691	0·00010
342	0·767	0·00011
8. Oktober 1902.	0·035-norm. Salicin.	Henri, Seite 109.
28	0·182	0·000024 ?
121	0·564	0·000036
208	0·685	0·000033
275	0·818	0·000042
341	0·879	0·000044
10. Oktober 1902.	0·14-norm. Salicin.	Henri, Seite 110.
60	0·179	0·00017
177	0·371	0·00018
294	0·505	0·00019
355	0·550	0·00019
415	0·579	0·00018
10. Oktober 1902.	0·105-norm. Salicin.	Henri, Seite 110.
60	0·216	0·00013
176	0·462	0·00015
293	0·606	0·00015
357	0·636	0·00014

Die Konstanten k_1, k_2 und k_3.

Die Tabellen 18—24, welche gelten, wenn ein auftretendes Gleichgewicht berücksichtigt wird, lehren uns die Werte für $k_2 k_3$ kennen, während die Tabellen 24—30 (also bei Vernachlässigung des Gleichgewichts), die Werte für $2 k_1 k_3$ geben. Aus diesen Tabellen können wir die durchschnittlichen Werte jener Konstanten bestimmen und daraus $\frac{k_1}{k_2}$ berechnen.

Dieses Verhältnis kann auch berechnet werden aus der Gleichgewichtsbedingung.

In den Differentialgleichungen Seite 293 und 295 ist:

$$\frac{k_1}{k_2} + 2\,C_0 = \alpha + \beta \text{ und } \alpha\beta = C_0^2, \text{ also: } \frac{k_1}{k_2} = \frac{(C_0 - \beta)^2}{\beta}.$$

Hierin ist β die Konzentration im Gleichgewichtszustande.

Für die Saccharosespaltung durch Invertase finden wir:

$$\left.\begin{aligned} C_0 &= 0{\cdot}4983 \\ \beta &= 0{\cdot}0052 \\ \alpha &= 47{\cdot}75 \end{aligned}\right\} \text{ also: } \frac{k_1}{k_2} = \alpha + \beta - 2\,C_0 = 47{\cdot}76.$$

Tabelle 18 gibt als durchschnittlichen Wert für $k_2 k_3 = 0{\cdot}000014$,
" 24 " " " " " $2 k_1 k_3 = 0{\cdot}00131$.

Hieraus findet man: $\frac{k_1}{k_2} = \frac{655}{14} = 46{\cdot}78$.

$$\left.\begin{aligned} \text{Ist } C_0 &= 0{\cdot}25, \text{ so ist:} \\ \beta &= 0{\cdot}0027 \\ \alpha &= 23{\cdot}148 \end{aligned}\right\} \text{ also: } \frac{k_1}{k_2} = \alpha + \beta - 2\,C_0 = 22{\cdot}65.$$

Tabelle 20 gibt als durchschnittlichen Wert für $k_2 k_3 = 0{\cdot}0000166$,
" 25 " " " " " $2 k_1 k_3 = 0{\cdot}000752$.

Hieraus findet man: $\frac{k_1}{k_2} = 22{\cdot}65$.

$$\left.\begin{aligned} \text{Ist } C_0 &= 0{\cdot}1250, \text{ so ist:} \\ \beta &= 0{\cdot}0012 \\ \alpha &= 13{\cdot}02 \end{aligned}\right\} \text{ also: } \frac{k_1}{k_2} = \alpha + \beta - 2\,C_0 = 12{\cdot}77.$$

Tabelle 21 gibt als durchschnittlichen Wert für $k_2 k_3 = 0{\cdot}000014$,
" 27 " " " " " $2 k_1 k_3 = 0{\cdot}00036$.

Hieraus findet man: $\frac{k_1}{k_2} = 12{\cdot}85$.

Für die Salicinspaltung durch Emulsin finden wir:

$$\left.\begin{aligned} C_0 &= 0{\cdot}0625 \\ \beta &= 0{\cdot}0039 \\ \alpha &= 1{\cdot}347 \end{aligned}\right\} \text{ also: } \frac{k_1}{k_2} = \alpha + \beta - 2\,C_0 = 1{\cdot}22.$$

Tabelle 22 gibt als durchschnittlichen Wert für $k_2 k_3 = 0.0000125$,
" 28 " " " " " $2 k_1 k_3 = 0{\cdot}000030$.

Hieraus findet man: $\frac{k_1}{k_2} = 1{\cdot}20$.

Die Reaktionsgleichung:

$$-\frac{dC}{dt} = \{k_1 C - k_2 (C_0 - C)^2\}\ I$$

lehrt uns, dass $-\frac{dC}{dt}$ nur dann Null werden kann, wenn $k_1 C - k_2 (C_0 - C)^2 = 0$; die Intensität I kann ja für die studierten Spaltungen nicht Null werden. Das auftretende chemische Gleichgewicht wird also vollständig beherrscht durch die Gleichung:

$$k_1 C_\infty = k_2 (C_0 - C_\infty)^2$$

und ist vollkommen unabhängig von der Intensität der Enzyme. Dies zeigt sich auch dadurch, dass, wenn man von Lösungen mit derselben Anfangskonzentration ausgeht, derselbe Endzustand erreicht wird, wenn wir auch verschiedene Anfangskonzentrationen der Enzyme, also verschiedene Enzymintensitäten, nehmen.

Die Gleichgewichtskonstante wird einzig und allein, also ohne Einführung eines neuen Begriffes, bestimmt durch den Anfangs- und Endzustand, wie das Massenwirkungsgesetz es angibt.

Die in den vorigen Kapiteln abgeleiteten Reaktionsgleichungen, in denen also die Intensität der Enzyme wohl eine Rolle spielt, lehren uns auch den Wert der Gleichgewichtskonstante kennen, welcher vollständig übereinstimmt mit demjenigen, der aus den Gleichgewichtsbedingungen berechnet ist.

Hierdurch bekommen die Intensitätsformeln, welche ursprünglich einen empirischen Charakter tragen, eine rein theoretische Bedeutung, mit andern Worten, die Wirkung der Enzyme Invertase und Emulsin schliessen sich vollkommen an das Massenwirkungsgesetz an.

Aus dem Verhältnis $\frac{k_1}{k_2}$ folgt, dass, von den Spaltungsprodukten ausgehend, also entweder Glukose + Fruktose oder Saligenin + Glukose, der Reaktionsverlauf sehr langsam ist, wenn wir eine nicht zu geringe Konzentration nehmen. Schon oben ist darauf hingewiesen worden, dass die Rückbildung von Salicin $1\frac{1}{2}$ Monat, die Saccharosebildung zwei Monate bedurfte, um einen merkbaren Drehungsunterschied wahrnehmbar zu machen. Die Lösung von Glukose + Fruktose, deren ich mich bediente, zeigte eine Anfangsdrehung von $12{\cdot}46^0$, und eine ähnliche Drehung gibt eine 0·91-norm. Saccharoselösung nach vollständiger Inversion. Für eine solche Lösung ist $\frac{k_1}{k_2} > 50$, und, weil eine 0·5-norm. Saccharoselösung wenigstens sechs Tage bedarf, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen, bedarf die umgekehrte Reaktion ± 10 Monate. Hier ist vorausgesetzt worden, dass die Enzymquantitäten in beiden Fällen dieselben sind.



Wird diese Quantität vermehrt, so wird auch der Reaktionsverlauf schneller sein.

Von diesen drei Konstanten ist noch mehr zu sagen. Nehmen wir für die Umwandlung von Saccharose durch Invertase:

$$C_0 = 0{\cdot}4983,$$

so ist: $\frac{k_1}{k_2} = 46{\cdot}76$ und: $k_1 k_3 = 0{\cdot}000\,655,$

$$k_3 = kk' \text{ (siehe Seite 292)},$$

$$k' = 0{\cdot}000\,724 \text{ (Tabelle 15, Seite 289)},$$

$$k_1 k_3 = k_1 kk' = 0{\cdot}000\,655,$$

$$k_1 k = 0{\cdot}90.$$

Nehmen wir $C_0 = 0{\cdot}25$, so ist:

$$\frac{k_1}{k_2} = 22{\cdot}65 \text{ und: } k_1 k_3 = k_1 kk' = 0{\cdot}000\,376.$$

Tabelle 15 gibt als durchschnittlichen Wert für $k' = 0{\cdot}000\,422$, also:

$$k_1 k = 0{\cdot}89.$$

Ist $C_0 = 0{\cdot}1250$, so ist:

$$\frac{k_1}{k_2} = 12{\cdot}77 \text{ und: } k_1 k_3 = k_1 kk' = 0{\cdot}000\,18.$$

Tabelle 16 gibt als durchschnittlichen Wert für $k' = 0{\cdot}000\,216$, also:

$$k_1 k = 0{\cdot}84.$$

Hieraus erkennen wir, dass das Produkt $k_1 k$ fast unabhängig ist von der Anfangskonzentration.

Die Konzentrationsänderung des Enzyms.

Seite 285 ist schon darauf hingewiesen worden, dass, um den Einfluss der Konzentrationsänderung zu untersuchen, gleichzeitig drei Versuchsreihen angestellt worden sind, indem von einer $^1/_4$-norm. Saccharoselösung und einer 0·0625-norm. Salicinlösung ausgegangen wurde, während die Enzymmengen, die in jeder Lösung anwesend waren, dargestellt werden konnten durch φ, $^1/_2\,\varphi$ und $^1/_4\,\varphi$, also im Verhältnis 4 : 2 : 1 standen.

Folgende Tabellen geben die Werte für $k_2 k_3$ und $2k_1 k_3$, berechnet mit den Formeln, welche für diese Enzymwirkungen abgeleitet sind.

Die Konstanten $k_2 k_3$ und $2k_1 k_3$ sind also der im Medium anwesenden Enzymmenge gerade proportional, wenn die Anfangskonzentration der umzuwandelnden Substanz dieselbe bleibt. Hieraus folgt, dass das Verhältnis $\frac{k_1}{k_2}$ dasselbe bleibt, also unabhängig ist von der Menge des

Katalysators, und ähnliches folgt aus der Gleichgewichtsbedingung, da in allen Fällen derselbe Endzustand erreicht wird.

Die Umwandlung von Saccharose durch Invertase.

t in Minuten	C_{Zucker}	$k_2\,k_3$	$2k_1\,k_3$
Tabelle 30.			
$C_0 = 0{\cdot}25.$	Enzymmenge $= \varphi$;	$\beta = 0{\cdot}0027$;	$\alpha = 23{\cdot}148.$
88	0·2306	0·000017	0·00078
228	0·1991	0·000018	0·00081
349	0·1717	0·000019	0·00085
454	0·1494	0·000019	0·00088
1111	0·0541	0·000021	0·00092
1668	0·0212	0·000021	0·00091
Tabelle 31.			
$C_0 = 0{\cdot}25.$	Enzymmenge $= {}^1/_2\,\varphi$;	$\beta = 0{\cdot}0027$;	$\alpha = 23{\cdot}148.$
125	0·2349	0·0000095	0·00043
307	0·2137	0·0000094	0·00043
412	0·2013	0·0000096	0·00043
1153	0·1224	0·0000097	0·00046
1700	0·0798	0·0000109	0·00047
2683	0·0360	0·0000104	0·00046
Tabelle 32.			
$C_0 = 0{\cdot}25.$	Enzymmenge $= {}^1/_4\,\varphi$;	$\beta = 0{\cdot}0027$;	$\alpha = 23{\cdot}148.$
166	0·2390	0·0000051	0·00023
344	0·2288	0·0000048	0·00022
453	0·2213	0·0000050	0·00023
1196	0·1773	0·0000051	0·00023
2716	0·1051	0·0000051	0·00023

Die Umwandlung von Salicin durch Emulsin.

t in Minuten	C_{Salicin}	$k_2\,k_3$	$2k_1\,k_3$
Tabelle 33.			
$C_0 = 0{\cdot}0625.$	Enzymmenge $= \varphi$;	$\beta = 0{\cdot}0029$;	$\alpha = 1{\cdot}347.$
121	0·0471	0·000011	0·000027
224	0·0376	0·000013	0·000032
371	0·0283	0·000014	0·000035
480	0·0245	0·000014	0·000034
643	0·0190	0·000015	0·000035
784	0·0164	0·000014	0·000034
1448	0·0088	0·000013	0·000030
Tabelle 34.			
$C_0 = 0{\cdot}0625.$	Enzymmenge $= {}^1/_2\,\varphi$;	$\beta = 0{\cdot}0029$;	$\alpha = 1{\cdot}347.$
144	0·0517	0·0000053	0·000014
243	0·0471	0·0000055	0·000014
394	0·0398	0·0000063	0·000015
663	0·0316	0·0000066	0·000016
1560	0·0168	0·0000070	0·000016
2148	0·0128	0·0000067	0·000015
3273	0·0082	0·0000064	0·000014

Tabelle 35.

$C_0 = 0{\cdot}0625$. Enzymmenge $= {}^1/_4 \varphi$; $\beta = 0{\cdot}0029$; $\alpha = 1{\cdot}347$.

t in Minuten	C_{Salicin}	$k_2 k_3$	$2 k_1 k_3$
266	0·0539	0·0000023	0·0000055
494	0·0471	0·0000027	0·0000067
751	0·0424	0·0000027	0·0000067
1582	0·0301	0·0000030	0·0000074
2181	0·0248	0·0000031	0·0000074
3306	0·0173	0·0000032	0·0000076
4541	0·0130	0·0000031	0·0000073
5940	0·0111	0·0000028	0·0000063
7811	0·0075	0·0000029	0·0000062

Der Einfluss der Temperatur.

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses ist die Umwandlung der Saccharose durch Invertase bei 0° verfolgt worden. Hierzu wurde der Thermostat mit Eisstückchen und Wasser gefüllt, und diese Masse wurde mit Hilfe eines Motors gerührt. Es fror, und die Zimmertemperatur wurde auf $\pm 0°$ gebracht, weil sonst die Gläser des Polarimeterrohrs anlaufen, und das Ablesen unmöglich oder in höchstem Grade unzuverlässig wird. Nachdem die erste Reihe nach reichlich drei Wochen vollendet worden war, trat Tauwetter ein, es konnten also bei dieser Temperatur keine Bestimmungen festgesetzt werden. Nur wurde noch konstatiert, dass ein zweiter Versuch denselben Endzustand ergab.

Die Saccharose- und Invertaselösungen wurden in der oben angegebenen Weise hergestellt; die Saccharoselösung war ${}^1/_4$-norm. Die Anfangsdrehung dieser Lösung bei 0° war $+ 11{\cdot}38°$; die Enddrehung nach drei Wochen $- 4{\cdot}36°$, während eine ähnliche Saccharoselösung nach vollkommener Inversion mittels ${}^1/_4$-norm. HCl eine Drehung von $- 4{\cdot}56°$ gab. Diese Zahlen geben als Endkonzentration der Saccharose 0·0031. Früher wurde 0·0027 gefunden bei 25°, das ist ± 1 g Saccharose pro Liter.

Dieser geringe Endzustandsunterschied, ungeachtet eines Temperaturunterschieds von 25°, ist ganz in Übereinstimmung mit der Theorie, weil bei dieser Reaktion der thermische Effekt gering ist[1]).

Verbrennungswärme von Saccharose			1352·7 Kal.
„ „ Glukose	673·7 Kal.	}	1349·6 „
„ „ Fruktose	675·9 „		
		Diff.	3·1 Kal.

[1]) R. O. Herzog, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 389. — van't Hoff, Vorlesungen **1**, **157** (1898).

Die Formeln (F) (Seite 293) und (H) Seite 296), auf die Umwandlung angewandt, geben befriedigende Resultate.

Tabelle 36.
Saccharosespaltung durch Invertase bei 0°.

$C_0 = 0{\cdot}25$, $\alpha = 20{\cdot}161$. $b = 0{\cdot}0125$.
$\beta = 0{\cdot}0031$, $a = 0{\cdot}5156$.

t in Stunden	C_{Zucker}	$k_2 k_3$	$2k_1 k_3$
$7^3/_4$	0·2335	0·00021	0·0081
23	0·1996	0·00021	0·0081
$46^1/_2$	0·1416	0·00024	0·0093
$70^3/_4$	0·0958	0·00025	0·0097
140	0·0252	0·00027	0·0101
$190^3/_4$	0·0103	0·00027	0·0093
∞	0·0031	—	—

Aus dieser Tabelle findet man: $\frac{k_1}{k_2} = 19$,

$$\alpha + \beta = 2C_0 + \frac{k_1}{k_2}.$$

$\frac{k_1}{k_2} = 19{\cdot}66$, also berechnet aus der Gleichgewichtsbedingung.

Tabelle 25 lehrt uns, dass für dieselbe Enzymkonzentration und Anfangskonzentration der Saccharose bei 25° $2k_1k_3 = 0{\cdot}00075$.

Tabelle 36 gibt als durchschnittlichen Wert, wenn die Zeit in Minuten genommen wird, $2k_1k_3 = 0{\cdot}00015$.

Hieraus erkennen wir, dass bei einem Unterschied von 25° in Temperatur die Geschwindigkeitskonstante fünfmal so gross wird.

Um diesen Quotient für 10° Temperaturunterschied zu finden, ist die von van't Hoff[1]) gegebene Formel angewandt worden:

$$\log k = a + bt.$$

Hieraus folgt dann für 10° Temperaturunterschied:

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 10^{10b}.$$

$$\text{Bei } 0^0 \text{ ist } k = 0{\cdot}00015,$$
$$\text{,, } 25^0 \text{ ,, } k = 0{\cdot}00075,$$
$$\log 0{\cdot}00015 = a, \qquad \log 0{\cdot}00075 = a + 25b,$$
$$b = 0{\cdot}0279,$$
$$\frac{k_{0+10}}{k_0} = 1{\cdot}99.$$

[1]) Vorlesungen **1,** 224 (1898).

Bei den meisten Reaktionen tritt Verdopplung oder Verdreifachung der Reaktionsgeschwindigkeit auf, wenn die Temperatur um 10° erhöht wird, wie wir das auch im Intervall von 0 bis 25° wahrnehmen.

Tammann[1]) hat bei 0 und 25° Endzustände bestimmt für die Saccharosespaltung durch Invertase. Ausgehend von einer Saccharoselösung mit einer Anfangsdrehung von 760′ = 12·66°, das ist eine Lösung deren Anfangskonzentration 0·2785 ist, findet er bei 0° als Enddrehung + 5°.

Zweimal habe ich bei dieser Temperatur von einer Lösung mit einer Anfangsdrehung von 11·38° ausgehend eine Enddrehung — 4·36° gefunden.

Bei 25° findet Tammann, von einer ähnlichen Lösung ausgehend (0·2785-norm.), eine Enddrehung — 1°. Hieraus berechnet man als Endkonzentration 0·023.

Wiederholt habe ich bei dieser Temperatur konstatiert, dass man die Endkonzentration 0·0027 findet, wenn man ausgeht von $^1/_4$-norm. Saccharoselösung.

Die Ursache dieser grossen Unterschiede ist jedoch nicht darin zu suchen, dass ein Irrtum vorliegt, sondern in einer andern Richtung. Tammann selbst verurteilt seine Wahrnehmungen Seite 281 seiner Abhandlung. Er sagt da, dass nach ± 500 Minuten seine Lösungen trübe zu werden begannen, weil Spaltungsprodukte des Ferments und Mikroorganismen auftraten. Auch Henri deutet hierauf hin[2]).

Sobald diese auftreten, sind keine Gleichgewichtsbedingungen mehr zu bestimmen; nach einiger Zeit kann das ganze Enzym verschwunden sein, und andere Zersetzungen können auftreten.

V. Wühner[3]) hat bei verschiedenen Temperaturen (25, 45 und 65°) die Salicinspaltung durch Emulsin studiert.

Um den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionskoeffizienten $2k_1k_3$ kennen zu lernen, habe ich mit diesen Beobachtungen Berechnungen ausgeführt, jedoch gab die Tabelle bei 25°, wie man unten bemerken wird, solche unbefriedigenden Werte, dass ich die Berechnungen nicht fortgesetzt habe.

Die Beobachtungen Henris geben, wie die meinigen, ausgezeichnete Werte für $2k_1k_3$ für die Salicinspaltung.

Seite 428 seiner Abhandlung erwähnt Tammann noch, dass es fast eine Unmöglichkeit ist, in diesen Lösungen unter 50° Bakterien-

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 286 (1892).
[2]) Thèses p. 34.
[3]) Diese Zeitschr. **18**, 435 (1893).

wirkung vorzubeugen. Leicht ist es nicht, aber keine Unmöglichkeit bei sorgfältiger Arbeit.

t in Stunden	Gespaltene Salicylmenge in %	$2k_1 k_3$
1	13	0·0038
3	32	0·0042
5	58	0·0076
8	65	0·0067
12	76	0·0062
26	91	0·0056

Kapitel IV.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Für mono-, bi- und trimolekulare Reaktionen, welche in einem homogenen System bei bestimmter Temperatur verlaufen, und bei denen Gleichgewicht auftritt, sind Formeln für die Umwandlungsgeschwindigkeit abzuleiten, welche ausser der Konstanten, die sich auf die Reaktionsgeschwindigkeit bezieht, zwei andere Konstanten enthalten, von denen die eine die Anfangskonzentration (eventuell Konzentrationen) und die andere die Endkonzentration des sich umwandelnden Systems darstellt.

2. Diese Formeln, geprüft an Schoorls Versuchen über die Bildung des Glukose- und Galaktoseureïds, geben sehr befriedigende Resultate; bei Anwendung derselben auf die Bildung des Mannoseureïds konnte nicht sichergestellt werden, ob dieser Reaktionsverlauf bi- oder trimolekular ist, weil für beide Fälle konstante Werte für die Reaktionskoeffizienten auftraten.

3. Diese Formeln, qua talis angewandt auf die Spaltung von Saccharose durch Invertase und von Salicin durch Emulsin, geben für die erste Umwandlung fortwährend zunehmende, für die zweite Umwandlung immer abnehmende Werte der Reaktionskoeffizienten.

4. Durch Entwicklung von Intensitätsformeln können auf empirischem Wege für die Wirkung der Enzyme Invertase und Emulsin Reaktionsgleichungen abgeleitet werden, welche das auftretende Gleichgewicht (das nach meinen Versuchen für die Saccharosespaltung durch Invertase als wahrscheinlich und für die Salicinspaltung durch Emulsin als fast sicher angenommen werden darf) berücksichtigen und befriedigende Werte für die Reaktionskoeffizienten $k_2 k_3$ geben.

5. Durch Vernachlässigung des auftretenden Gleichgewichts, das für beide Umwandlungen sehr stark nach der Seite der Spaltungspro-

dukte verschoben ist, sind mit Hilfe von obigen Intensitätsformeln andere Reaktionsgleichungen abzuleiten, welche auch für den Reaktionskoeffizienten $2 k_1 k_3$ befriedigende Werte geben.

6. Aus den Reaktionskoeffizienten, sub 4. und 5. genannt, sind Gleichgewichtskonstanten zu berechnen, deren Werte mit denen aus den Gleichgewichtsbedingungen berechneten übereinstimmen.

7. Aus der Gleichung (Seite 283):

$$-\frac{dC}{dt} = \{k_1 C - k_2 (C_0 - C)^2\} I$$

folgt, dass das chemische Gleichgewicht vollkommen bestimmt wird durch die Gleichung:

$$k_1 C_\infty = k_2 (C_0 - C_\infty)^2,$$

weil die Intensität I nicht Null werden kann und also ganz unabhängig ist von der Intensität der Enzyme. Dies stellt sich auch dadurch heraus, dass wir, ausgehend von Lösungen mit derselben Anfangskonzentration, zu demselben Endzustand gelangen, wenn wir auch verschiedene Enzymkonzentrationen, also verschiedene Enzymintensitäten, nehmen. Die Gleichgewichtsbedingungen sind nun abhängig vom Anfangs- und Endzustande und unabhängig von dem Intensitätsbegriff, und dadurch bekommen die Intensitätsformeln, welche anfänglich einen empirischen Charakter trugen, rein theoretische Bedeutung, mit andern Worten: Die Wirkung der Enzyme Invertase und Emulsin schliesst sich vollständig dem Massenwirkungsgesetze an.

8. Die Hypothesen, von denen Henri ausgeht, um Reaktionsgleichungen abzuleiten, sind nicht richtig, weil mit deren Hilfe sich zeigen lässt, dass der Teil des Enzyms, welcher im Gleichgewichtszustande nicht an Saccharose und Invertzucker gebunden ist, konstant ist, während die Konzentration des Enzyms sich ändert (selbst viermal kleiner werden kann), und die Konzentration der Saccharose unverändert bleibt.

9. Die Aktivität der zwei Fermente Invertase und Emulsin bleibt während einiger Wochen in sterilen Lösungen quantitativ unverändert.

10. Der Faktor für die Änderung der Saccharosespaltung mit der Temperatur zwischen 0 und 25° ist pro 10° = 2.

11. Durch eine Temperaturänderung von 0 bis 25° wird das Gleichgewicht sehr wenig oder gar nicht verschoben, was ganz mit der Theorie stimmt, da der kalorische Effekt der Reaktion sehr gering ist.

12. Bei bestimmter Temperatur beeinflusst die Konzentrationsänderung der Enzyme das Gleichgewicht nicht, sondern nur die Geschwindigkeit; diese ist, wie bei andern katalytischen Wirkungen, der Enzymkonzentration proportional, was auch von andern wahrgenommen wurde.

13. Die Intensität der Invertase ist, wie auch von Henri festgestellt wurde, kleiner, je nachdem die Menge Invertzucker bei einer gleichen Menge Saccharose grösser ist.

14. Die Intensität ist nicht nur abhängig von der Menge Invertzucker, sondern auch von der Menge Saccharose, welche in der Lösung anwesend ist; sie ist kleiner, je nachdem diese Menge grösser ist.

Dieses Resultat stimmt nicht überein mit dem Henris, nachdem der Zusatz von Saccharose zu Beginn der Reaktion die Inversionsgeschwindigkeit nicht beeinflusse, dass aber diese Geschwindigkeit zunehme, wenn man Saccharose bei einer Reaktion, die bis zur Hälfte fortgeschritten sei, zugebe.

15. Die im umgekehrten Sinn verlaufenden Reaktionen zwischen Glukose und Fruktose und zwischen Glukose und Saligenin gehen sehr langsam vor sich und brauchen mehrere Wochen, wie es die Theorie verlangt.

16. Die Resultate der von Henri angestellten Versuche schliessen sich den von mir abgeleiteten Reaktionsgleichungen an.

Groningen, Patholog.-chemisches Laboratorium.



Zersetzung von Silberoxyd durch Autokatalyse.

Von

Gilbert N. Lewis[1]).

(Mit 3 Figuren im Text.)

Im Verlaufe einer Untersuchung zur Bestimmung des Gleichgewichtsdruckes für das System:

$$2 Ag_2O = 4 Ag + O_2$$

bei gegebener Temperatur zeigte sich eine auffallende Erscheinung. Der Versuch bestand darin, dass man einfach Silberoxyd auf einer Temperatur von 335° konstant erhielt, wobei das kräftige Glasrohr, in dem das Oxyd sich befand, mit einem Manometer verbunden war. Nach mehrstündigem Erhitzen zeigte das Manometer jedoch noch durchaus keine Zersetzung an. Dies war sehr überraschend, da ja 250° sich häufig als Temperatur angegeben findet, bei der die Zersetzung des Silberoxyds beginnt. Schon wollte ich den Versuch unterbrechen, um mich des Dichthaltens der Verbindungsstücke zu versichern, als ich eines kleinen Ausschlags am Manometer gewahr wurde. Dieser vergrösserte sich in der nächsten Stunde beträchtlich, und ich bemerkte, dass mit dem Zunehmen des Druckes die Geschwindigkeit seines Zunehmens sich vergrösserte, bis endlich der Druck auf 20 Atmosphären gestiegen war, und mit der erstaunlich grossen Geschwindigkeit von zwischen 3 und 4 Atmosphären in der Stunde sich noch vergrösserte. Jetzt gab aber der Kitt an der Verbindung zwischen Rohr und Manometer nach, und der Versuch liess sich nicht weiter fortsetzen. Indessen war er doch weit genug vor sich gegangen, um eine bedeutende Neugierde zu erregen, wie denn ein so ungewöhnliches Verhalten sich werde erklären lassen.

Die beobachtete allmähliche Beschleunigung in der Zersetzung konnte nur folgenden Ursachen zugeschrieben werden:

1. der Druckzunahme,
2. der zunehmenden Sauerstoffkonzentration,
3. der Ansammlung von metallischem Silber,

---

[1]) Übersetzt von Wa. Ostwald.

4. irgend einer Veränderung des Silberoxyds, wie etwa einem langsamen Zusammenbacken seiner Körner.

Die ersten zwei dieser vier Ursachen liessen sich sogleich durch einen Handversuch bei Atmosphärendruck ausschalten, der die gleiche sich beschleunigende Zersetzung erkennen liess. Es schien sich zu lohnen, diese Zersetzung unter Atmosphärendruck genauer zu untersuchen, und zu diesem Zwecke wurden der folgende Apparat und folgende Methoden ersonnen.

Experimentelle Methodik.

Der endgültig für die Versuche verwandte Apparat ist in Fig. 1 skizziert. Für den Thermostaten wurde eine Mischung von Natrium- und Kaliumnitrat verwendet, die sich in einem zylindrischen Gefäss aus emailliertem Eisen befand, das etwa 30 cm Durchmesser hatte und rund 25 cm hoch war (in Fig. 1 durch *A* bezeichnet). Dieser Topf

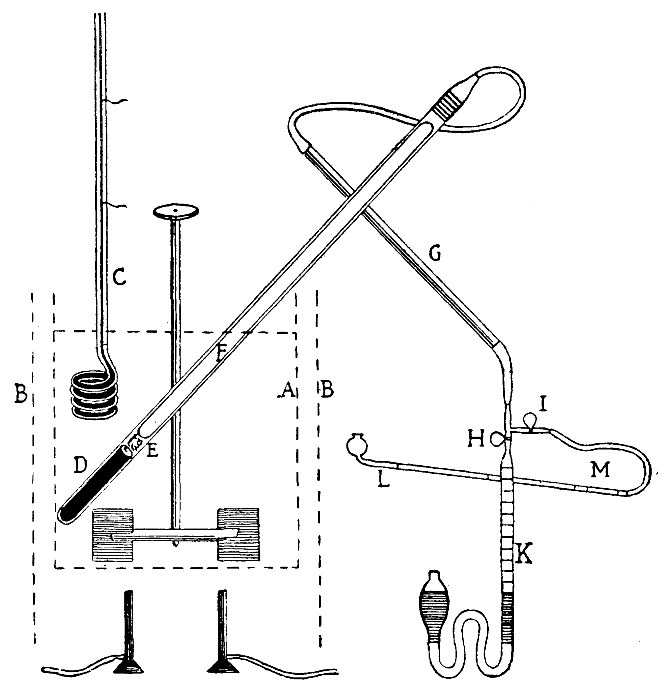


Fig. 1.

ruhte auf einem Dreifuss und wurde von unten her durch zwei Bunsenbrenner erhitzt. Heizwirkung und Konstanz des Thermostaten liessen sich überraschend durch einen Asbestschirm *B* steigern, der das ganze Bad umgab und noch 10—15 cm nach unten überstand. Dieser Schirm

wurde durch eine Anzahl, in der Abbildung weggelassene, gewellte Messingstreifen in einer Entfernung von etwa $^1/_2$ cm von der Gefässwand abgehalten. So blieb ein ringförmiger Zwischenraum zwischen dem Asbestschirm und dem Heizbad bestehen, durch den die Heizgase der Brenner frei durchstreichen und so den Thermostaten gleichgut von unten, wie von den Seiten her erwärmen konnten. Das sorgfältige Aufstellen dieses Schirmes schien fast unerlässlich für ein befriedigendes Arbeiten des Thermostaten zu sein.

Der Rührer wurde einfach und ohne Lötstelle konstruiert, wobei die gewöhnliche Rührmethode mit der durch Zentrifugalkraft kombiniert wurde, und er erwies sich als so wirksam, dass der Temperaturunterschied an verschiedenen Stellen des Bades nie mehr als ein oder zwei Hundertstel eines Grades betrug.

Der Temperaturregulator bestand einfach aus einem grossen Quecksilberthermometer, das hergestellt wurde, indem eine senkrechtstehende Kapillare *C* an eine dünnwandige Glasspirale angeschmolzen wurde. In die Kapillare waren ferner noch zwei dünne Platindrähte so eingeschmolzen, dass die Ausdehnung des Quecksilbers durch den Kontakt mit dem obern Draht den Strom einer Akkumulatorenbatterie schloss, der durch ein Relais einen dünnen Gummischlauch zusammenquetschte, der dem einen Brenner Gas zuführte.

Dieser Regulator war nun wirklich der einzige Teil am ganzen Apparat, der irgendwelche Unbequemlichkeiten verursachte. Da die Spirale aus dünnem Glas hergestellt war und fast 1 kg Quecksilber enthielt, war sie sehr zerbrechlich, und so brach sie denn auch, noch mehr geschwächt durch die andauernd hohen Temperaturen, mehrere Male entzwei und musste ersetzt werden. Wenn aber ein Regulator vom selben Konstruktionsprinzip sich aus irgend einem bequemen Metall herstellen liess — was auch noch den Vorteil bieten würde, dass er wegen der grossen Wärmeleitfähigkeit der Metalle empfindlicher auf Temperaturschwankungen reagierte —, würde sich eine sehr grosse Konstanz erreichen lassen, denn ein Thermostat für dieses Temperaturgebiet hat zwei wesentliche Vorteile vor dem gewöhnlichen Wasserthermostaten: er wird nur sehr wenig durch Änderungen der Zimmertemperatur beeinflusst, und er erleidet keinen Wärmeverlust durch Verdampfung. Er muss jedoch wie jeder Thermostat vor Luftzug bewahrt werden.

Die Mischung von Kalium- und Natriumnitrat erwies sich als geradezu ideale Badflüssigkeit. In reinem Zustande ist die Mischung so klar wie Wasser und auch ebenso beweglich. Gut gekühlte Glassachen

und Thermometer lassen sich direkt in die Flüssigkeit eintauchen und wieder herausnehmen, ohne dass sie zerbrechen.

An dem Emaillekessel war keine Verschlechterung zu bemerken, auch nach mehrmonatlicher Berührung mit geschmolzenen Salzen.

Der Apparat zur Aufnahme des Silberoxyds und zur Messung seiner Zersetzungsgeschwindigkeit ist ebenfalls aus Fig. 1 zu ersehen. Das etwa 1 m lange Glasrohr *D* wurde etwa 10 cm hoch mit sorgfältig getrocknetem Silberoxyd gefüllt, und das Pulver im Rohrende zu einer kompakten Masse zusammengeschüttelt. Dann folgte eine dünne Schicht Glaswolle *E*, und der übrige Teil des Rohres wurde durch einen lose passenden Glasstab ausgefüllt, der nur den Zweck hatte, jeden Luftraum, der ja für Temperaturänderungen empfindlich ist, nach Möglichkeit zu vermindern und so Volumenänderungen zu vermeiden. Das Ende des Rohres, in dem das Silberoxyd sich befand, wurde tief in den Thermostaten gesenkt, während das andere Ende durch Gummischlauch mit einem langen Messingrohr *G* verbunden war, in dem der entwickelte Sauerstoff Zimmertemperatur annahm. Das andere Ende dieses Messingrohres war mit der Gasbürette *K* und dem Zähler *L* verbunden. Dieser letztere bestand nur aus einem Glasrohr von etwa 2 mm Durchmesser, an dem sich in solchen Abständen Marken befanden, dass das zwischen je zwei Marken befindliche Volumen genau 1 ccm betrug. Eine kleine Wassersäule *M* diente als Zeiger. Der Hahn *H* wurde geschlossen, Hahn *I* geöffnet, und die Zeit, die der vordere Meniskus brauchte, um von einer Marke zur nächsten zu gelangen, mit einer Stechuhr gemessen: Wenn die Reaktion sehr schnell verlief, liess man den Laufmeniskus durch mehrere Kubikzentimeter streichen, um eine genauere Zeitmessung möglich zu machen. So wurde es ermöglicht, genau die Geschwindigkeit festzustellen, mit der der Sauerstoff sich entwickelte, gleichgültig ob es sich um 1 ccm in der Stunde oder um 1 ccm in 10 Sekunden handelte. [Diese letztere war die grösste gemessene Geschwindigkeit.]

Nach Messung der Reaktionsgeschwindigkeit konnte man den Wasserzeiger durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes *H* wieder in seine Anfangsstellung zurückbringen. Dann wurde Hahn *I* geschlossen und *H* offengelassen, wodurch das Gas sich in der Bürette ansammeln konnte, bis eine neue Bestimmung der Geschwindigkeit vorgenommen wurde. Auf diese Weise liessen sich unabhängig voneinander die Geschwindigkeit in jedem Augenblicke und das gesamte entwickelte Gasvolumen messen. Nach den ersten paar Versuchen wurde jedoch die Bürette weggelassen und nur mehr die Geschwindigkeit gemessen, da sich herausstellte, dass in den wenigen Fällen, in denen eine Kenntnis des gesamten Volumens

wünschenswert erschien, dieses mit genügender Genauigkeit aus einer rohen Messung der Zeit-Geschwindigkeitskurve sich ermitteln liess.

Dieser einfache Apparat arbeitete völlig zufriedenstellend, nur für die Reinheit des Zählerrohrs hatte man Sorge zu tragen.

Der Verlauf der Reaktion.

Beim ersten Versuche gelangten 4·4 g Silberoxyd zur Verwendung, die Temperatur betrug 327·5°, und die Reaktionsgeschwindigkeitsbestimmungen wurden 24 Stunden lang in Zwischenräumen von halben, bzw. ganzen Stunden gemacht. Für die ersten paar Stunden war die Zersetzung unmerklich klein; nach Verlauf von 10 Stunden war die Geschwindigkeit 1 ccm entwickelter Sauerstoff in der Stunde; nach 13 Stunden 1 ccm in 27 Minuten; nach 14 Stunden 1 ccm in 18 Minuten; nach 16 Stunden in 4 Minuten; nach 18 Stunden in 1½ Minuten; und von hier an wuchs die Geschwindigkeit ungemein rasch. — Nach 20 Stunden betrug die Geschwindigkeit 1 ccm in der Minute und sank nun rasch, was zeigte, dass zwischen der letzten Beobachtung und dieser ein Punkt grösster Geschwindigkeit erreicht worden war. Nach 20½ Stunden war die Entwicklungsgeschwindigkeit 1 ccm in 2 Minuten; nach 21 Stunden 1 ccm in 3½ Minuten; nach 21½ Stunden in 7 Minuten; und noch vor Verlauf von 24 Stunden hatte die Reaktion ihr Ende erreicht.

Dieser Versuch lieferte eine allgemeine Anschauung vom Verlauf der Reaktion. Zu Anfang ist die Geschwindigkeit sehr gering, dann nimmt sie zu, rascher und rascher, und erreicht ein Maximum; hierauf sinkt sie, zuerst schnell, später langsamer, bis zuletzt die Umsetzung vollständig ist. Diese Zersetzung hat den allgemeinen Charakter einer Explosion, und sie ist in Wirklichkeit auch nichts mehr oder weniger als eine Explosion, die langsam genug verläuft, um ihre Geschwindigkeit messen zu lassen, und die sich von einer gewöhnlichen Explosion nur dadurch unterscheidet, dass die letztere Reaktion mit wachsender Geschwindigkeit verläuft, weil die Temperatur durch die abgegebene Reaktionswärme steigt, während die von uns zu untersuchende Zersetzung bei konstanter Temperatur vor sich geht und sicher eine endotherme Reaktion ist.

Die Ursache für die Beschleunigung in diesem Falle aufzufinden, war das nächste Problem. Es blieben zwei mögliche Erklärungen. Entweder war die Erscheinung durch eine allmähliche physikalische Veränderung des Silberoxyds bedingt, die einen mehr und mehr reaktionsfähigen Zustand bewirkte, oder aber die Gegenwart des durch die Re-

aktion gebildeten Silbers ist die Ursache. Diese letztere Vermutung konnte glücklicherweise direkt durch das Experiment geprüft werden; denn wenn das durch die Reaktion gebildete Silber ein Katalysator ist, dann muss fraglos Silber, das auf gleiche Weise hergestellt und vor Ingangsetzung des Versuches mit dem Oxyd gemischt worden ist, die gleiche Wirkung hervorbringen. Deshalb wurde das vorige Experiment wiederholt, wobei an Stelle des reinen Silberoxyds ein Gemenge von 5·5 g Oxyd und 0·1 g pulverigen Silbers, wie es beim letzten Versuche erhalten worden war, verwandt wurde. Diese beiden Bestandteile wurden so lange zusammengerieben, bis sie sehr innig gemischt erschienen.

Sogleich beim Einsetzen der Mischung in den Thermostaten hatte eine merkliche Zersetzung statt. Die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung betrug nach 2 Stunden 1 ccm in 5 Minuten; nach 5 Stunden in 3 Minuten; nach 7 Stunden in 1·5 Minuten; nach etwa 8 Stunden wurde das Maximum von 1 ccm in der Minute erreicht, und nach 12 Stunden war die Reaktion vollendet.

Beim vorigen Versuch fing die Reaktion nach Verlauf von 12 Stunden gerade an, eine messbare Geschwindigkeit zu zeigen. Dieser Unterschied zwischen den beiden Versuchen schien schlüssig auf eine katalytische Wirkung des Silbers hinzuweisen. Jetzt ist es jedoch nicht unwahrscheinlich, dass dieser Unterschied irgend einer Verschiedenheit in der Behandlung der beiden Silberoxydproben zuzuschreiben ist. Um diesen Zweifel zu beseitigen, wurde folgender Versuch später unter neuen Versuchsbedingungen mit einem andern Silberoxydpräparat und bei einer andern Temperatur angestellt.

Es wurden drei Mengen Silberoxyd verwandt, die je 3·3 g wogen. Der ersten (*A*) wurden 1·1 g Silberpulver zugefügt, der zweiten (*B*) 0·55 g Silber, und die dritte (*C*) wurde unvermischt gelassen. Alle drei wurden, was Reiben und Rühren anbetrifft, genau derselben Behandlung unterworfen, und in getrennten Röhren gleichzeitig in den Thermostaten gebracht. Nach $^3/_4$ Stunde wurde 1 ccm Gas von *A* in 72 Sekunden, *B* in 85 Sekunden, *C* in 215 Sekunden entwickelt. Nach Verlauf einer Stunde wurde 1 ccm Gas entwickelt von *A* in 42 Sekunden, von *B* in 56 Sekunden, von *C* in 21 Sekunden.

Die Geschwindigkeit erreichte ihr Maximum für *A* nach 68 Minuten, für *B* nach 110 Minuten, für *C* nach 160 Minuten.

Dieser Versuch erwies den katalytischen Einfluss des Silbers und zeigte, wie dieser Einfluss mit der Silbermenge zunimmt. Genauere quantitative Versuche wurden nicht für notwendig erachtet, da anzunehmen ist, dass die Wirkung des zersetzten Silbers von dem Feinheits-

grade, der Innigkeit seiner Mischung mit dem Oxyd und möglicherweise noch von andern Bedingungen abhängig ist, die sich nicht völlig gleich halten liessen. Es erschien aussichtsvoller, durch eine sorgfältige Untersuchung der Gestalt der Reaktionskurve für das reine Oxyd nach zuverlässigerm Aufschluss zu suchen, als durch das Gesetz und den Verlauf dieser katalytischen Reaktion.

Es wurde deshalb eine Versuchsreihe durchgeführt, die der bereits beschriebenen ähnelt, nur dass die Messungen der Geschwindigkeiten häufiger und genauer vorgenommen wurden. Eine beträchtliche Anzahl solcher Versuche wurde bei verschiedenen Temperaturen angestellt, von denen ich die vier vollständigsten und meist befriedigenden, zum Zwecke der weitern Diskussion, ausgesucht habe. Diese wurden bei 327·0, 332·5, 352·5 und 353·3° angestellt und mögen mit A, B, C und D (in gleicher Reihenfolge) bezeichnet werden.

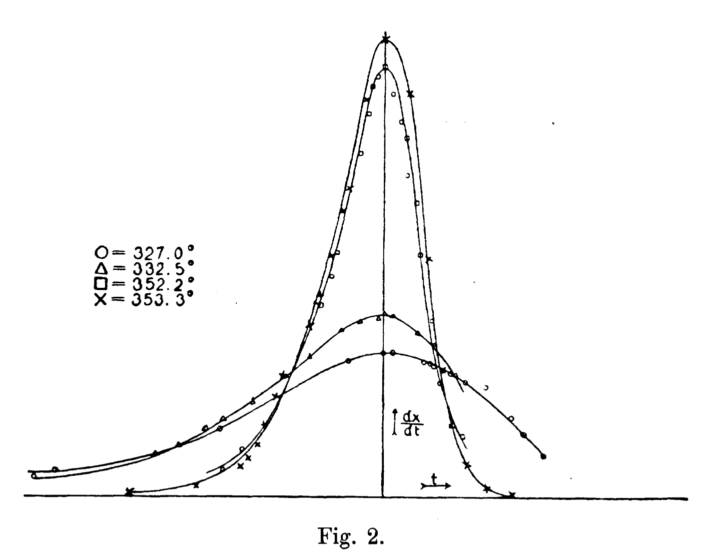


Fig. 2.

Die Ergebnisse sind in Fig. 2 dargestellt, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit senkrecht und die Zeit horizontal angetragen ist. Statt der Zeit, zu der der Versuch begann, wurde die Zeit der grössten Geschwindigkeit als Null angenommen. So liegen die Maxima aller Kurven auf derselben Senkrechten. Die Geschwindigkeit ist als der Bruchteil der gesamten Oxydmenge ausgedrückt, der in der Sekunde zersetzt wird. Dieser kann natürlich leicht aus der Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung gefunden werden, wenn Temperatur und Druck bekannt sind. Wenn x den Bruchteil der ursprünglichen Menge bedeutet, der zersetzt ist, so ist die Geschwindigkeit:

$$\frac{dx}{dt}.$$

Eine Untersuchung dieser Kurven lehrt, wie zu erwarten, dass die maximale Geschwindigkeit um so grösser, und die Gesamtzeit der Zersetzung um so kleiner wird, je höher die Temperatur war, bei der der Versuch angestellt wurde. Ferner sind wir erstaunt über die grosse Regelmässigkeit der Kurven und über die grosse Ähnlichkeit, die sie untereinander zeigen. Sie scheinen einer besondern Klasse von Kurven anzugehören, wie wenn sie algebraisch durch eine einzige Gleichung mit einem variablen Parameter ausgedrückt würden. Es erscheint wahrscheinlich, dass diese Kurven zusammenfallen würden, wenn man sie auf den gleichen Massstab brächte.

Dies wurde versucht, indem jeder Versuch mit einer andern Zeiteinheit angetragen wurde, die so gewählt war, dass jede maximale Geschwindigkeit der Einheit gleich war, d. h. dass die Einheit der Zeit in jedem Einzelfalle diejenige Zeit darstellt, die zur völligen Zersetzung erforderlich wäre, wenn die ganze Reaktion gleichförmig mit der maximalen Geschwindigkeit verliefe. In andern Worten: Die Zeiteinheiten sind umgekehrt proportional den maximalen Geschwindigkeiten, die deshalb im neuen Massstab numerisch gleich werden und also auf denselben Punkt zusammenfallen.

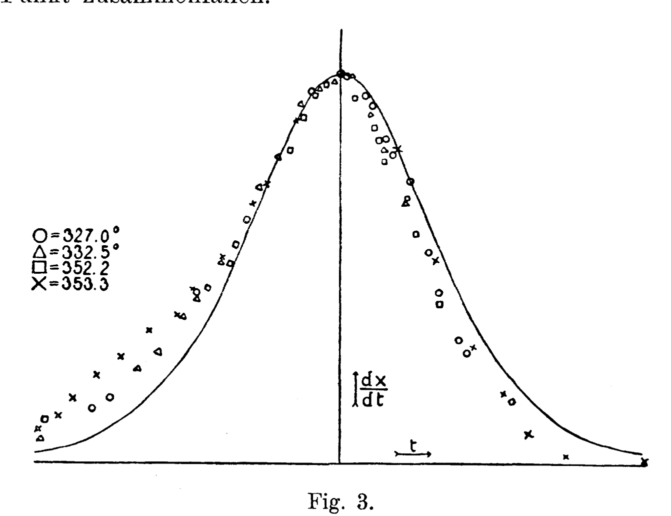


Fig. 3.

Die vier so entworfenen Kurven (Fig. 3) kommen dem Aufeinanderfallen erstaunlich nahe; in Wahrheit decken sie sich innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler.

Unter all den Fällen, in denen Reaktionsgeschwindigkeiten bisher

untersucht worden sind, nimmt die vorliegende Erscheinung eine ganz einzigartige Stellung ein. Nur ganz wenige autokatalytische Erscheinungen sind bisher quantitativ untersucht worden. Als homogenes System mag die Untersuchung der Reaktion von Oxalsäure und Permanganat durch Schilow[1]) erwähnt werden, und als heterogene Systeme die Untersuchungen über die Wirkung von Säuren auf Natriumthiosulfat von Foussereau[2]) und die Zersetzung von Arsenwasserstoff, Selenwasserstoff und Antimonwasserstoff durch Cohen[3]), bzw. Bodenstein[4]) und Stock und Guttmann[5]).

In allen diesen Fällen von heterogenen Systemen wird eine Reaktion in einer flüssigen oder gasförmigen Phase durch ein festes Produkt katalysiert. Bodenstein[6]) weist bei seiner Nachberechnung der Arbeit von Stock und Guttmann auf die überraschende Einfachheit und Regelmässigkeit der Zersetzung hin, die jene untersucht haben. Aber wieviel überraschender ist es doch, dass in unserm vorliegenden Falle die Zersetzung eines festen Körpers sogar noch sanfter und regelmässiger durch die Gegenwart eines andern festen Körpers katalysiert wird, mit dem er, gemäss der Natur der festen Substanzen, doch nicht in sehr inniger Berührung sich befinden kann. Diese Zersetzung beträgt sich doch wirklich mehr wie eine einfache homogene Reaktion.

Für eine homogene katalytische Reaktion ist der einfachste Fall der, dass für ein gegebenes Volumen die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Menge an reagierender Substanz und der Menge des Katalysators ist. Wir wollen zusehen, wie sehr sich die Zersetzung des Silberoxyds diesen Bedingungen nähert.

Wenn wir die Annahme machen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Menge des Silberoxyds und der des Silbers ist, dann können wir folgende Gleichung aufstellen:

$$\frac{dx}{dt} = Kx.(1-x), \qquad (1)$$

in der $\frac{dx}{dt}$ ein Mass der Geschwindigkeit ist; x ist der bereits zersetzte Bruchteil des Oxyds und deshalb proportional der Silbermenge; $(1-x)$ ist der Bruchteil, der unverändert übrig bleibt, und ist deshalb der Silberoxydmenge proportional. K ist eine Konstante.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36,** 2735 (1903).
[2]) Ann. Chim. Phys. **6,** 15. 533 (1888).
[3]) Diese Zeitschr. **25,** 483 (1898). [4]) Diese Zeitschr. **29,** 429 (1899).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **37,** 901 (1904).
[6]) Diese Zeitschr. **49,** 41 (1904).

Die Untersuchung der Gleichung ergibt, dass sie durch eine aufsteigende und dann abfallende Kurve dargestellt werden würde, die ein Maximum der Geschwindigkeit an dem Punkte aufweist, wo gerade die Hälfte des Silberoxyds zersetzt ist. Um die von uns zu machenden Voraussetzungen mit den Versuchsergebnissen in Einklang zu bringen, müssen wir die Geschwindigkeit eher als Funktion von t, statt von x erhalten. Aus der Gleichung (1) ergibt sich durch Integration:

$$\ln \frac{x}{1-x} = Kt + C,$$

worin ln den natürlichen Logarithmus bedeutet, und C die Integrationskonstante ist. Wenn wir t vom Punkte der grössten Geschwindigkeit aus rechnen, dann ist an diesem Punkte $Kt = 0$.

Ferner ist, weil: $x = (1-x)$,

der Wert von: $\ln \frac{x}{1-x} = 0,$

und aus diesem Grunde auch: $C = 0$.

Darum besteht folgende Gleichung:

$$\ln \frac{x}{1-x} = Kt,$$

oder:

$$\frac{x}{1-x} = e^{Kt},$$

oder auch:

$$x = \frac{e^{Kt}}{1+e^{Kt}}. \quad (2)$$

Durch Differenzieren dieser Gleichung finden wir:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{Ke^{Kt}}{(1+e^{Kt})^2}. \quad (3)$$

Dies ist die gesuchte Gleichung, und um ihre Kurve in einem Massstabe zeichnen zu können, der zum Vergleich mit den Kurven von Fig. 3 geeignet ist, müssen wir auch in diesem Falle eine Einheit für die Zeit wählen, die die grösste Geschwindigkeit der Einheit gleich werden lässt. An diesem Punkte ist dann der Wert von:

$$\frac{dx}{dt} = 1;$$

nun ist aber, wie schon oben gezeigt wurde:

$$x = 1/2$$

und:

$$(1-x) = 1/2,$$

woraus sich durch die Gleichung (1):

$$1 = K\, 1/2 \cdot 1/2$$

und $K = 4$ ergibt.

Durch Einsetzen dieses Wertes in Gleichung (3) wandelt sich diese um in:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{4\,e^{4t}}{(1+e^{4t})^2}.$$

Die stetige Kurve in Fig 3 ist durch Aufzeichnen dieser Gleichung erhalten worden. Ihre grosse Ähnlichkeit mit den Versuchskurven zeigt sich auf den ersten Blick. Trotzdem ist sie jedoch nicht ganz identisch mit ihnen. Die Versuchskurven liegen alle näher aneinander, als sie sich der theoretischen Kurve nähern, und sie zeigen durchweg eine gewisse Unsymmetrie, die jene nicht aufweist. Für alle Versuchskurven ist es deutlich zu sehen, dass das Maximum an einen Punkt zu liegen kommt, wo schon mehr als die Hälfte des Silberoxyds zersetzt ist. Trotzdem fallen aber die Versuche und die theoretische Kurve besser aufeinander, als sich voraussehen liess, und es ist ganz wohl möglich, dass der bestehende Unterschied Fehlern in der experimentellen Methodik zuzuschreiben ist; so ist es zum Beispiel gar nicht unmöglich, dass nahe dem Punkte der grössten Geschwindigkeit die Reaktion so geschwind statthat, dass das Bad nicht mit ausreichender Geschwindigkeit die Wärme aufnehmen kann, um eine konstante Temperatur zu erhalten, ein Umstand, der die Symmetrie der Kurve ja stören würde. Nichtsdestoweniger ist es doch nicht sehr wahrscheinlich, dass gerade dies der wesentliche Umstand war, denn wenn dies wirklich der Fall gewesen wäre, so hätte sich ein grosser Unterschied zwischen den Kurven für die höchsten und tiefsten Temperaturen zeigen müssen, da ja in diesem letztern Falle die grösste Geschwindigkeit nur ein Drittel oder ein Viertel so gross ist, wie im ersten.

Untersuchung verschiedener Arten von Silberoxyd.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen wurde immer dasselbe Silberoxyd verwandt, nämlich ein Präparat von Merck, das als „äusserst rein“ bezeichnet war. Nachdem dieses verbraucht worden war, wurden die Versuche mit einem Oxyde fortgesetzt, das von Eimer und Amend hergestellt worden war. Es zeigte sich jedoch bald, dass mit dieser Substanz keine Ergebnisse zu erreichen waren, die sich mit den frühern vergleichen liessen. Die Reaktionsgeschwindigkeit war bedeutend grösser als die des alten Oxyds. So war bei 340 Grad das Maximum der Geschwindigkeit bereits in weniger als einer Stunde überschritten, und nach drei Stunden war jede Reaktion vorbei. Fernerhin war die Zersetzung unregelmässig, so dass unter gleichen Versuchsbedingungen unkonstante Resultate sich ergaben. Dies Oxydpräparat wurde deshalb verlassen und eine andere Flasche von Merck beschafft. Diese war

von gleicher Qualität und trug dasselbe Schild, wie das für die frühern Versuche verwandte Präparat, aber es zersetzte sich auch mit grosser Geschwindigkeit. So erreichte die Geschwindigkeit bei 352° in 37 Minuten ihr Maximum, und in drei Stunden war die Reaktion zu Ende, während bei der ursprünglichen Substanz das Maximum erst nach Verlauf von vier Stunden erschien. Dagegen zeigten sich nicht die grossen Unregelmässigkeiten, die das Präparat von Eimer und Amend gezeigt hatte. Solche Unregelmässigkeiten sind höchstwahrscheinlich einer mangelhaften Gleichmässigkeit des Oxyds zuzuschreiben.

Der grosse Unterschied in der Zersetzungsgeschwindigkeit bei den verschiedenen Oxydpräparaten machte es wünschenswert, den Einfluss der Herstellungsart des Oxyds auf seine Zersetzlichkeit zu untersuchen. Es erschien wahrscheinlich, dass die Unterschiede der verschiedenen Proben entweder wechselnden Mengen von Verunreinigungen oder Verschiedenheiten des physikalischen Zustands zuzuschreiben seien; z. B. der Feinheit der Verteilung des Pulvers. Es wurde deshalb reines Silberoxyd auf drei verschiedene Weisen hergestellt. Für alle drei Präparate wurde durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigtes Silbernitrat verwendet. Im ersten Falle wurde ihm Natriumcarbonat zugesetzt. Das so gefällte Carbonat wurde durch wiederholtes Dekantieren ausgewaschen, wobei die letzten Waschungen je 24 Stunden beanspruchten. Dann wurde es getrocknet und 24 Stunden lang auf 240° erhitzt, um möglichst vollständig Wasser und Kohlensäure abzutreiben. Das zweite und dritte Präparat wurde hergestellt, indem man das Silbernitrat mit einer klaren Lösung von Baryumhydrat versetzte, wobei sich in einem Falle beide Lösungen auf Zimmertemperatur befanden, im andern auf 100° erhitzt waren. Alle Lösungen waren verdünnt, und die Reaktion wurde unter Ausschluss von Kohlendioxyd durchgeführt. Die Niederschläge wurden sorgfältig ausgewaschen und dann bei 240° getrocknet.

Es wurde erwartet, dass das Silbercarbonat ein sehr fein verteiltes Oxyd ergeben hätte, und dieses sich deshalb sehr schnell zersetzen würde, doch in Wirklichkeit stellte es sich heraus, dass es noch viel langsamer reagierte, als irgend eins der früher versuchten. Die mit Baryumhydrat hergestellten Oxyde zersetzten sich noch langsamer, mehr als viermal so langsam, wie das zu den frühern Versuchen verwandte Oxyd. Wider Erwarten zersetzte sich das in der Kälte bereitete Oxyd noch langsamer als das andere.

Es schien also aus diesen paar Versuchen hervorzugehen, dass die schnelle Zersetzung einiger der Proben durch die Gegenwart von Verunreinigungen bedingt gewesen sei. Doch waren meine Versuche nicht

ausreichend, diesen Schluss zu sichern, besonders da gewisse Versuche mich vermuten liessen, dass die Geschwindigkeit und Temperatur des Trocknens einen Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit ausübte. Leider mussten meine Versuche in dieser Richtung zu einem plötzlichen Abschluss gebracht werden, so dass ich diese Frage noch offen lassen muss.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit.

Der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich aus den vier Versuchen finden, deren Ergebnisse in den Abbildungen 2 und 3 aufgezeichnet sind, da ja alle diese Versuche mit dem gleichen Oxydpräparat angestellt wurden. Zum Vergleich müssen wir die Reaktionsgeschwindigkeiten für entsprechende Punkte in den verschiedenen Versuchen aufsuchen. Die Maxima der Kurven bilden solch eine Reihe von entsprechenden Punkten. Die Maximalgeschwindigkeiten bei den vier Temperaturen: 327·0, 332·5, 352·5, 353·3°, waren 0·0106 0·0134, 0·0316, 0·0335 % in der Sekunde. Wenn wir einerseits den Logarithmus dieser letztgenannten Zahlen antragen, und anderseits die entsprechenden Temperaturen, so bilden die so bestimmten Punkte fast genau eine gerade Linie, deren Verlauf durch folgende Gleichung bestimmt ist:

$$\frac{d\,{}^{10}\log v}{dT} = 0{\cdot}0185,$$

oder in integrierter Form:

$${}^{10}\log \frac{v_1}{v_2} = 0{\cdot}0185\,(T_1 - T_2)\,.$$

Es ist üblich, den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Quotienten aus der Geschwindigkeit bei einer bestimmten Temperatur, und der Geschwindigkeit bei einer zehn Grad tiefern Temperatur, auszudrücken. Im vorliegenden Falle lässt sich dieser Quotient leicht aus der obigen Gleichung finden. Da ja:

$$T_1 - T_2 = 10$$

ist, so ist:

$$\frac{v_1}{v_2} = \text{num. } \log_{10} 0{\cdot}185 = 1{\cdot}53\,.$$

In andern Worten, wenn die Temperatur um zehn Grad steigt, erhöht sich die Geschwindigkeit um über 50 %. Dieser Zuwachs ist geringer als der bei den meisten Reaktionen, doch bestätigt er den Gedanken van't Hoffs[1]), der an einer Stelle, die sich auf diesen Quotienten bezieht, schreibt:

[1]) Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie.

„Bedeutend weniger als die Verdopplung zeigt nur die Zerlegung von Phosphor- und Arsenwasserstoff. Das hängt aber vielleicht mit der hohen Beobachtungstemperatur zusammen; denn in der grossen Mehrheit der bis jetzt beobachteten Fälle nimmt das Geschwindigkeitsverhältnis für zehn Grad mit steigender Temperatur ab.“

Die Natur des katalytischen Vorgangs.

Auf den ersten Blick möchte es scheinen, als ob die Erklärung der katalytischen Wirkung des Silbers derjenigen sehr ähnele, die manchmal für die Entwicklung der photographischen Platte vorgebracht wird; nämlich, dass das Silber, wenn es entsteht, übersättigt wird und endlich eine solche Konzentration erreicht, die die Reaktion anhalten würde, sofern nicht bereits Silber vorhanden ist, an dem es sich ausscheiden kann. Wenn diese Erklärung richtig ist, dann gleicht die von uns zu untersuchende Erscheinung völlig dem einfachen Vorgange einer Kristallisation aus übersättigter Lösung. Und ich möchte auch wirklich darauf hinweisen, dass ein jeder Fall eines solchen Auskristallisierens einen Fall von Autokatalyse darstellt, und dass dabei die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls mit dem Fortgange der Kristallisation zunimmt und abfällt, und zwar zunimmt, wenn die Oberflächen der Kristalle wachsen, und abnimmt mit dem Abfall des Übersättigungsgrades.

So einleuchtend, wie diese Analogie auch ist, so müssen wir doch im Gedächtnisse behalten, dass wir uns in diesem Falle mit der Einwirkung von zwei festen Körpern aufeinander beschäftigen, und auch die grosse Regelmässigkeit der Umsetzung scheint nur schwer mit den andern Tatsachen vereinbar zu sein, die über Reaktionen in festen Phasen bekannt sind.

Auf Grund anderweitiger Untersuchungen bin ich nicht abgeneigt, eine völlig andere Erklärung der Erscheinung zu unternehmen. Bei der Durchführung von Arbeiten, von denen einige bald veröffentlicht werden sollen, bin ich zu dem Glauben an die grosse Wichtigkeit folgender zwei Reaktionen für die Chemie gekommen:

$$2H \rightleftarrows H_2$$
$$2O \rightleftarrows O_2.$$

Diese beiden Reaktionen sind schon häufig diskutiert worden, und zwar in Verbindung mit der Theorie des status nascendi; aber man scheint der ungemein grossen Wichtigkeit der Geschwindigkeit dieser Reaktionen für eine grosse Anzahl von Prozessen nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt zu haben, — als da sind: die Vereinigung von Sauer-

stoff und Wasserstoff, Verbrennungen im allgemeinen, Reduktion durch Wasserstoff, freiwillige Zersetzung oxydierender und reduzierender Agenzien, und besonders die Erscheinung der galvanischen Polarisation. Hier interessiert uns dieses grössere Problem nur insoweit, als es eine mögliche Erklärung für die Autokatalyse des Silberoxyds bietet. Wenn wir den vermutlichen Mechanismus der Umsetzung erwägen, so ist es einleuchtend, dass an Stelle der einen Reaktion:

$$2\,Ag_2O = 4\,Ag + O_2,$$

wir mit mindestens gleicher Wahrscheinlichkeit folgende beiden Reaktionen annehmen können:

$$Ag_2O = 2\,Ag + O$$

und:

$$2\,O = O_2.$$

Wenn die Zersetzung nun wirklich in diesen beiden Stufen statthat, so ist die wesentliche Frage, von welcher Reaktion wir die Geschwindigkeit eigentlich messen, das heisst, welche von beiden langsamer verläuft.

Wir haben viele Gründe für die Annahme, dass die Reaktion:

$$O_2 = 2\,O$$

ungewöhnlich langsam vor sich geht. Als Beispiele seien angeführt: die Trägheit des Sauerstoffs und seine vorwiegende Tendenz bei langsamen Oxydationen bei gewöhnlicher Temperatur in die Endverbindungen einzugehen, obwohl das Radikal (O_2) die unbeständigen Peroxyde bildet. Wir können annehmen, dass ein ausserordentlich geringer Teil des Sauerstoffs dissociiert ist, so dass sich in gewöhnlichem O_2 eine geringe Konzentration von O mit ihm im Gleichgewicht befindet. Wenn das Gleichgewicht nun irgendwie durch Entfernung von einatomigem Sauerstoff gestört wird, so wird es nur sehr langsam wieder eingestellt; dann muss es aber auch richtig sein, dass bei Störung des Gleichgewichts in umgekehrter Richtung der Ersatz, der nach der Reaktion:

$$2\,O = O_2$$

verläuft, nur gleicherweise sehr langsam statthaben kann.

Aus diesen Gründen sieht es nicht unwahrscheinlich aus, dass es diese letztere Reaktion ist, deren Geschwindigkeit wir untersucht haben, und dass diese Reaktion durch die Gegenwart von Silber beschleunigt wird. In der Tat weiss man ja schon vom Silber, dass es viele Gasreaktionen katalysiert.

Die obige Schlussfolge liesse sich gleicherweise auf andere Reaktionen übertragen, bei denen Sauerstoff entwickelt wird. Wir wollen nun zwei, von diesem möglichst verschiedene, Fälle betrachten, nämlich die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd und die von Kaliumchlorat. Beide Reaktionen können von Katalysatoren beschleunigt werden; die

Katalyse der letztern durch Mangandioxyd, und die der ersten durch Mangandioxyd, Platin und andere Stoffe sind jedem Chemiker geläufig. Wenn wir auch in diesen Fällen annehmen, dass es die Vereinigung von zwei Atomen Sauerstoff ist, die die Zersetzung verlangsamt, dann wird auch diese Reaktion durch Platin und Mangandioxyd katalysiert. Diese Substanzen müssten also, wenn unsere Annahmen richtig sind, gleich dem Silber die Zersetzung des Silberoxyds unterstützen. Wir sind deshalb in der Lage, unsere Vermutungen direkt durch den Versuch zu prüfen.

Zwei Rohre, die je 5 g Silberoxyd enthielten, das eine mit einem Zusatz von 0·25 g reinen Platinschwarzes, wurden gleichzeitig in den Thermostaten gebracht. Bei dem mit Platin versetzten begann die Sauerstoffabgabe sogleich. Nach Verlauf von zwei Stunden entwickelte es einen Kubikzentimeter in zwölf Sekunden, das andere dagegen einen Kubikzentimeter in zehn Minuten. Ein gleicher Versuch wurde mit einem andern Silberoxydpräparat angestellt, wobei das platinhaltige Silberoxyd nach 24 Stunden völlig zersetzt war, das andere dagegen erst nach drei Tagen.

In einem entsprechenden Versuche wurde an Stelle des Platins Mangandioxyd verwandt, das zuvor bei Rotglut ausgeglüht worden war, und auch hier zeigte sich deutlich eine katalytische Wirkung.

Diese Ergebnisse sprechen sehr zugunsten der Richtigkeit der von uns gemachten Annahmen. Es ist richtig, dass die Katalyse von Silberoxyd und die von Wasserstoffperoxyd durch Platin spezifisch verschieden sein mögen, aber wir wollen einmal einige Reaktionen in Betracht ziehen, wo der Sauerstoff einen Bestandteil oder ein Produkt darstellt, das durch das Platin katalysiert wird; z. B. die Verbrennung von Gasen, wie Wasserstoff, Methan, Ammoniak, Methylalkoholdampf; die Zersetzung oxydierender Agenzien, wie Wasserstoffsuperoxyd; die elektrochemische Lösung von Sauerstoff an der Kathode und seine Ausscheidung an der Anode. Es scheinen hier doch sicherlich genügend Gründe für die Annahme vorzuliegen, dass in allen diesen Fällen, wo mehrere verschiedene Reaktionen zusammen verlaufen, die Geschwindigkeit der Zwischenreaktion:

$$2\,O = O_2$$

nach der einen oder andern Richtung einen wichtigen — und in vielen Fällen sogar den einzigen — Faktor zur Bestimmung der Geschwindigkeit der ganzen Reaktion darstellt, und dass diese Reaktion durch Platin und eine Anzahl anderer Substanzen katalysiert wird, und zwar ebenfalls nach beiden Richtungen hin.

Endlich können wir wohl im Hinblick auf die Zersetzung des Silberoxyds damit schliessen, dass die Autokatalyse — da es ja ausser Silber noch andere als Katalysatoren wirkende Stoffe gibt — vermutlich nicht von gleicher Art, wie die Fällung aus einer übersättigten Lösung sein wird, und weiterhin liegen eine Anzahl Gründe für die Annahme vor, dass die von uns gemessene Geschwindigkeit entweder die der Reaktion: $$2\,O = O_2$$
oder die Diffusionsgeschwindigkeit einzelner Bestandteile oder Produkte dieser Reaktion — hin zum Katalysator oder von ihm weg — darstellt.

Wir sollten erwarten, dass die katalytische Wirkung des Silbers proportional seiner Oberfläche sei, während wir gefunden haben, dass sie proportional der Silbermenge ist. Aber vermutlich sind diese zwei Grössen sich nahezu proportional, da ja das Silber als nur wenig zusammenhängende Masse dargestellt wurde, die leicht in ein feines weisses Pulver zerfiel. Wenn nun die Körner ungefähr gleiche Form besitzen, so ist die freie Oberfläche proportional ihrer Anzahl oder, in andern Worten, proportional ihrer Masse.

Zusammenfassung.

Es wurde ein befriedigend arbeitender Thermostat für hohe Temperaturen beschrieben, zugleich mit einer Methode zur Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit des Silberoxyds.

Diese Zersetzungsgeschwindigkeit wächst bei konstanter Temperatur mit dem Fortschreiten der Reaktion; sie geht durch ein Maximum und fällt allmählich wieder bis Null ab.

Die Erscheinung ist durch Autokatalyse bedingt; das katalysierende Agens ist metallisches Silber.

Die Reaktion verläuft mit grosser Regelmässigkeit, und die Kurve der Reaktionsgeschwindigkeit schliesst sich sehr eng derjenigen der Gleichung: $$v = \frac{Ke^{Kt}}{(1 + e^{Kt})^2}$$
an, die die Gleichung für den einfachsten Fall der Autokatalyse darstellt.

Der Einfluss der Reinheit und der Herstellungsart des Silberoxyds auf seine Zersetzung wird diskutiert.

Der Temperaturkoeffizient für die Reaktionsgeschwindigkeit wird bestimmt.

Es wird ein experimenteller, wie auch theoretischer Erweis für eine umfassende Theorie solcher katalytischen Vorgänge geboten.

Chemisches Laboratorium des Harvard College,
Cambridge, Mass.



Untersuchungen über die Feuerschwindung.

Von

Richard Lucas[1]).

(Mit 2 Figuren im Text.)

Die feuerfesten Oxyde, wie Tonerde, Magnesia, Berylliumoxyd, Titansäure, Eisenoxyd, die Oxyde der seltenen Erden usw. zeigen bei der Erhitzung auf hohe Temperaturen die charakteristische Eigenschaft, sich in hohem Masse zusammenzuziehen. Die Kontraktion ist um so bedeutender, je höher die Temperatur ist, und sie ist um so auffälliger, da eine Änderung des absoluten Gewichts nicht — oder nur minimal — eintritt. Die Keramik bezeichnet diese Erscheinung gewöhnlich mit „Feuerschwindung", im Gegensatz zu der bei niedern Temperaturen auftretenden Kontraktion, der „Trockenschwindung", die durch Austritt von Flüssigkeit (in Dampfform) hervorgerufen wird. Bekanntlich kommt ja auch den Tonen ein hohes Schwindevermögen zu, eine Eigenschaft, die von jeher von grösster Bedeutung für die Tonindustrie gewesen ist. Ihr hoher technischer Wert beruht wesentlich darauf, dass sie dem Körper eine ausserordentliche Festigkeit verleiht, ihn dicht, widerstandsfähig, undurchlässig, überhaupt ökonomisch brauchbar macht. Anderseits aber ruft diese, in so vieler Beziehung wertvolle Eigenschaft ganz ausserordentlich hohe technische Schwierigkeiten hervor und ist ein wesentlicher Faktor dafür, dass die Tonwarenfabrikation so überaus schwierig und umständlich ist. Findet das Schwinden ungleichmässig statt, so treten Verzerrungen des Gebildes ein, sowie Spannungen im Innern, so dass der Körper Temperaturwechsel, Stoss usw. nicht auszuhalten vermag.

Es erschien in vieler Hinsicht von Interesse, auf das Phänomen näher einzugehen, dessen Bedeutung für die Keramik wir hier nur kurz geschildert haben, und dass auch in andern Industriezweigen, z. B. in gewissen Gebieten der modernen Beleuchtungstechnik, eine fundamentale Rolle spielt.

Das Verfahren, welches zum Studium dieser Verhältnisse einge-

---

[1]) Auszug aus der gleichnamigen Dissertation des Verfassers. Göttingen 1903.

schlagen worden ist, war im wesentlichen folgendes: Das feine weiche Pulver obengenannter Substanzen wurde durch einen geringen Zusatz von Wasser, resp. etwas Klebstoff, in eine einigermassen knetbare Masse verwandelt und diese durch Anwendung von Druck aus einer Strangpresse in zylindrischen Fäden herausgetrieben. Die zugesetzte Flüssigkeit wurde durch Trocknen an der Luft, sowie durch Erhitzen möglichst beseitigt, der trockene Zylinder in kleinere Stäbe zerteilt und die Dimensionen vor und nach dem Brennen gemessen. Hierbei wurden die Längen mit einem Mikrometer gemessen, dessen Hülse in 100 Teile geteilt war, und welches eine Schraubenhöhe von 1·00 mm besass. Zur Bestimmung der Dicke wurde ein analoges Instrument benutzt, welches aber eine bedeutend genauere Messung gestattete. Es war hierbei:

$$1 \text{ Umdrehung} = 100 \text{ Teilstriche} = 0{\cdot}5984 \text{ mm}.$$

Jeder Stab wurde an verschiedenen Stellen gemessen und aus zehn Messungen das Mittel genommen; die Grundflächen wurden mit Schmirgelpapier möglichst eben gerieben.

Um den Schwindungsverlauf bei verschiedenen Temperaturen bequem verfolgen zu können, wurde bei den meisten Versuchen ein elektrisch heizbarer Platinwiderstandsofen[1]) benutzt und die Temperatur mittels eines *Pt|Pt. Rh*-Thermoelements ermittelt. Vor Beginn der Untersuchung wurde die Wärmeverteilung des Rohrinnern bestimmt und das Gebiet konstanter Wärmeverteilung festgelegt.

So vortrefflich sich auch der Ofen zur Untersuchung des Schwindungsphänomens verwenden liess, so zeigte sich jedoch, dass er zur völligen Charakterisierung dieser Erscheinung nicht ausreichte. Einerseits wurden bei sehr hoher Temperatur die Messungen fehlerhaft, da das Gebiet konstanter Wärmeverteilung zu klein wurde, anderseits vollzieht sich bei verschiedenen Oxyden die Hauptschwindung erst bei sehr hohen Temperaturen, und die Schwindung erreicht erst bei heller Weissglut ihr Ende. Da es mir namentlich daran lag, den Endprozess kennen zu lernen, so hatte Herr Prof. Nernst die grosse Liebenswürdigkeit, mir zwei zur Durchführung dieser Untersuchung geeignete Öfen zur Verfügung zu stellen. Bei dem einen, nach Devilles Prinzip von Herrn Prof. Nernst konstruierten Ofen wird ein vom elektrischen Strom durchflossenes Kohlerohr als Ofen benutzt. Das ca. 20 cm lange und 2 cm dicke Rohr, welches eine Wandstärke von ca. 3 mm besass, war von einem Gemisch von Magnesia und Kohle umgeben und der ganze Ofen mit Asbest bedeckt. Mittels dieses Ofens, welcher auch

---

[1]) W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie 1900, Nr. 19.

von Rothmund[1]) zu andern Versuchen kürzlich verwendet und eingehender beschrieben worden ist, wurden namentlich Versuche mit Magnesia angestellt, indem die Stäbe, durch ein weiteres Magnesiarohr geschützt, in das Innere des Kohlerohrs eingeführt wurden. Der andere, mir ebenfalls zur Verfügung gestellte Ofen bestand aus einem Iridiumrohr, welches gleichfalls elektrisch geheizt wurde[2]).

Da bei diesen Versuchen die Benutzung von Thermoelementen ausgeschlossen war, so wurde auf freundliche Anregung von Herrn Prof. Nernst ein Verfahren eingeschlagen, welches sich durch eben so grosse Genauigkeit wie Einfachheit auszeichnet: Vor die Öffnung des geheizten Kohleofens wurde ein Nernstscher Glühkörper gestellt und die Lichtstärke durch Verändern des vorgeschalteten Widerstands so lange variiert, bis der glühende Stift scheinbar verschwand. Hält man ein blaues Glas vor das Auge, so lässt sich dieser Punkt gleicher Helligkeit sehr scharf feststellen. Indem man gleichzeitig den Ausschlag notiert, den das in den Stromkreis eingeschaltete Ampèremeter anzeigt, erhält man ein sehr genaues Mass für die Höhe der erreichten Temperatur. Die Fehler, welche bei dieser Messmethode eventuell unterlaufen, können nur geringfügig sein, da die Helligkeit ganz ausserordentlich rasch mit der Temperatur ansteigt.

Bei der Photometrierung des Stiftes, welcher eine Fläche von 17·6 qmm besass, zeigte sich, dass er eine Helligkeit hatte von:

0·71	Hefnerkerzen	bei	0·09	Ampère
3·45	„	„	0·13	„
5·50	„	„	0·15	„
10·05	„	„	0·19	„

Ein Quadratmillimeter sendet also aus:

$\frac{0{\cdot}71}{17{\cdot}6}$ = 0·041	Hefnerkerzen	bei	0·09	Ampère
0·195	„	„	0·13	„
0·31	„	„	0·15	„
0·57	„	„	0·19	„ [3])

Da es wünschenswert erschien, die Temperatur noch in Celsiusgraden ausgedrückt zu erhalten, wurde eine von Rothmund extrapolierte Tabelle benutzt, die allerdings keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit

---

[1]) Göttinger Nachrichten 1901, Heft 3.

[2]) W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie 1903, 623.

[3]) Dieses Verfahren, welches seit einiger Zeit im hiesigen Laboratorium in Gebrauch ist, wurde inzwischen von den Herren Holborn und Kurlbaum (Akademie der Wissensch. Berlin **30**, 712. 1901) angegeben. Als Vergleichslampe benutzten diese Forscher eine gewöhnliche Glühlampe.

macht, und die ich zur Orientierung hier anführe (die Messungen selbst sind von Lummer und Pringsheim ausgeführt worden).

1 qmm schwarzer Strahlung sendet aus:

0·064	Hefnerkerzen	bei	1434°
0·10	„	„	1480°
0·20	„	„	1570°
0·30	„	„	1620°
0·40	„	„	1660°
0·50	„	„	1690°

Danach ergibt sich:

bei	0·09	Ampère	eine	Temperatur	von	1395°
„	0·13	„	„	„	„	1570°
„	0·15	„	„	„	„	1625°
„	0·19	„	„	„	„	1730°

Bei graphischer Darstellung (Ampère-Temperatur) kann dann ohne weiteres die gesuchte Temperatur abgelesen werden.

Wurde bei den nachfolgenden Versuchen eine grössere Anzahl von Stäben zum Vergleich herangezogen, so wurden, um vergleichbare Resultate zu erhalten, nur solche benutzt, welche genau die gleiche Zubereitung erfahren und den gleichen Trockenprozess durchgemacht hatten. Um zunächst zu zeigen, dass es von Einfluss ist, ob der Körper schnell oder langsam erhitzt wird, führe ich hier einige Versuche mit Kobaltoxyd an, da an dieser Substanz die massgebende Rolle, welche die Erhitzungsgeschwindigkeit spielt, scharf zutage tritt. Nachfolgende Tabellen sind das Resultat von 16 unabhängigen Versuchen, wobei 26 Stifte, welche bei der Darstellung einen geringen Zusatz von Klebstoff erhalten hatten, verwendet worden sind. Die Stäbe des ersten Versuchs sind bei einer bestimmten Ofentemperatur unmittelbar der Hitzeeinwirkung zehn Minuten lang überliefert worden, während bei dem zweiten Versuch die Stäbchen langsam (eine Temperatursteigerung von 1000° erfolgte in zehn Minuten) auf die fragliche Temperatur gebracht worden sind. Der Durchmesser (ca. 1·4 mm) ist in Teilstrichen des Mikrometers angegeben; — da uns nur die relativen Änderungen interessieren, so ist die Kenntnis des absoluten Wertes unwesentlich (es wäre jede der Zahlen mit 0·005985 zu multiplizieren).

Der Versuch zeigt, dass die Schwindung bei langsamer Erhitzung in allen Fällen geringer ist, ferner dass die Differenz bis zu ca. 950° zunimmt, wo sie ungefähr 4% (linear) beträgt. Bei höhern Temperaturen verringert sich langsam die Differenz und verschwindet bei sehr hohen Temperaturen ganz.

Tabelle 1.

Langsame Erhitzung.

Temperatur und Brenndauer			I. Durchmesser vor und nach dem Brennen	II. Durchmesser vor und nach dem Brennen	Bezogen auf den jeweiligen Anfangswert = 100	
					I	II
700°	70′	10′	220·5—215·7	221·5—216·2	97·8	97·6
800°	80	10	216·9—205·5	217·0—205·3	94·7	94·6
900°	90	10	219·7—201·4	220·9—202·9	91·7	91·8^5
1000°	100	10	220·7—199·4	220·2—198·4	90·3	90·1
1100°	120	10	220·7—193·8	220·1—193·4	87·8	87·9
1200°	120	10	224·1—191·0	222·3—189·2	85·2	85·1^5
1300°	130	10	221·2—180·2	221·7—180·7	81·5	81·5

Tabelle 2.

Schnelle Erhitzung.

Temperatur und Brenndauer	I. Durchmesser vor und nach dem Brennen	II. Durchmesser vor und nach dem Brennen	Bezogen auf Anfangswert = 100	
			I	II
700°—10′	220·1 —211·1		95·9	
800 —10	218·8 —197·4	222·7—201·9	90·2	90·6
910 —10	219·9 —192·2	227·8—192·5	87·4	87·6
1000 —10	221·8 —191·5	219·5—189·4	86·3	86·3
1090 —10	221·6^5—186·9		84·3	
1180 —10		218·9—180·3		82·4
1200 —10	221·0 —180·3		81·6	
1300 —10	219·8 —173·4	219·8—174·8	78·9	70·5

Namentlich vom theoretischen Standpunkt erschien es weiterhin von Interesse, zu untersuchen, ob die Schwindung nach allen Richtungen hin gleichmässig erfolge. Es zeigte sich, dass bei horizontaler Lage des Zylinders die Schwindung in Längsrichtung stets geringer war als die lineare in vertikaler Richtung. Bei manchen Substanzen ist der Unterschied gering und wird erst bei hohen Temperaturen beträchtlich. Dies ist z. B. bei Magnesia der Fall, jedoch ist anderseits die Substanz dadurch ausgezeichnet, dass ihre Hauptschwindung sich erst bei Weissglut abspielt. Als geeignetes Beispiel führe ich hier zwei Parallelversuche an, welche mit Kaolin ausgeführt wurden. Bei genanntem Versuch sind zwei Stäbe bei verschiedenen Temperaturen gebrannt und jedesmal ihre lineare Schwindung in Längs- und Querschnittsrichtung gemessen worden. Vor dem Brennen waren die Stäbe einer Temperatur von 235° drei Stunden lang ausgesetzt gewesen. Es wurde geschlämmter, sehr reiner Zettlitzer Kaolin verwendet, welcher mir von der Königlichen Porzellanmanufaktur zu Berlin überlassen worden war.

Kaolin; klebstofffrei.

Temp.	Zeit	Durchmesser (in Teilstrichen)		Länge (in mm)		Bezogen auf den Anfangswert = 100 Durchmesser (Querschnitt)		Länge	
		I	II	I	II	I	II	I	II
235°	3h	506·3	507·9	20·20	18·10	100	100	100	100
700	10′	500·9	500·9	29·05	17·93	98·93	98·61	99·15	99·06
990	10	484·7	484·6	19·48	17·43	95·75	95·91	96·44	96·30
1000	10	481·9	482·5	19·42	17·38	95·18	95·00	96·14	96·02
1100	10	465·8	463·8	18·88	16·92	92·00	91·32	93·46	93·48
1175	10	434·2	433·5	18·10	16·23	85·76	85·35	89·65	89·67
1220	10	417·7	418·1	17·78	15·95	82·50	82·32	88·02	88·12
1260	10	409·0	409·6	17·61	15·76	80·77	80·65	87·18	87·07

Bildet man nun die Differenz aus Länge und Durchmesser, z. B. aus Versuch I, so ergibt sich:

Temperatur	235°	700°	900°	1000°	1100°	1175°	1220°	1260°
Länge	100	99·15	96·44	96·14	93·46	89·65	88·02	87·18
Durchmesser	100	98·93	95·75	95·18	92·00	85·76	82·50	80·77
Differenz	0·0	0·22	0 69	0·96	1·46	3·89	5·52	6·41

d. h., der Unterschied wird um so bedeutender, je höher die Temperatur gesteigert wird. Das gibt sich auch in der äussern Beschaffenheit des Kaolins zu erkennen: Der Ton war bei ca. 1200° so weich, dass sich die heissen Stäbe äusserst leicht krumm biegen lassen. Analog dem Kobaltoxyd tritt auch an Kaolin eine ausgesprochene Verzögerung zwischen 900 und 1000° ein; wird diese Temperatur überschritten, so fällt auch hier die Schwindungskurve sehr steil ab, so dass eine Temperatursteigerung von 20° schon eine lineare Änderung von ca. 1% ausmacht. Bei 1250° biegt die Kurve nach der Abszissenrichtung hin um, und der Körper wird so weich, dass die Dimensionsbestimmungen nicht mehr genau werden.

Das steile Abfallen der Schwindungskurve scheint für die schwindenden Substanzen charakteristisch zu sein. Während die Lage des Anfangs-, resp. Endpunktes der Feuerschwindung zwar bei den einzelnen Substanzen verschieden ist, so ist jedoch der Charakter der einzelnen Kurven im wesentlichen der gleiche. Dies tritt auch an den nachfolgenden Versuchen mit Magnesia und Zirkonoxyd hervor. Bei den Arbeiten mit dem Kohleofen konnte die Erhitzungsgeschwindigkeit nicht berücktichtigt werden, sie ist übrigens auch bei diesen hohen Temperaturen ohne Belang. Die nachfolgenden Zahlen stellen die Längen, ausgedrückt in Millimetern, dar. Berechnet man die kubische

Schwindung, so ergibt sich, dass der bei Weissglut gebrannte Magnesiastab nur noch den vierten Teil des Anfangsvolumens ausmacht.

Magnesia.

Temperatur			Länge (in mm) vor und nach dem Brennen		Länge bezogen auf den Anfangswert = 100
1000°	100 Min.	15 Sek.	19·01	16·83	88·5
1100°	110	15	19·76	17·44	88·3
1200°	120	15	20·11	17·26	85·8
1300°	130	15	19·02	14·98	78·7
1425°	—	20	19·12	13·16	68·5
1565°	—	20	18·02	11·64	64·6
1730°	—	10	18·40	11·87	64·5

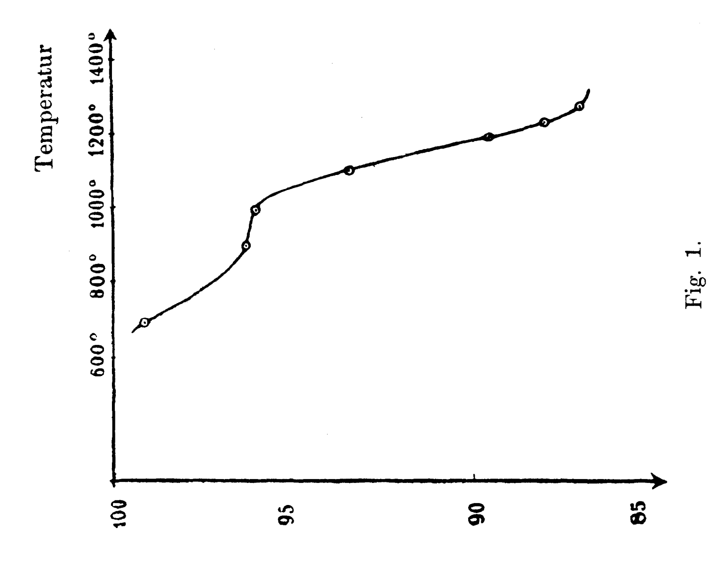


Fig. 1.

Zirkonoxyd.

Temperatur	Brenndauer	Teilstriche I	Teilstriche II	Bezogen auf 100 I	Bezogen auf 100 II
Lufttrocken	—	194	192.5	100·0	100·0
110°	1 Stde.	193	191	99·5	99·2
650°	1/4 „	190·5	—	98·2	—
750°	1/4 „	187	186·5	96·4	96·9
840°	1/4 „	183·0	—	94·4	—
950°	1/4 „	176	175	90·75	90·9
1040°	1/4 „	168	—	86·6	—
1170°	10 Min.	159	158·3	82·0	82·2
1220°	10 „	157	—	80·9	—
1275°	10 „	156	154	80·4	80·0
1330°	10 „	153	151	78·9	78·5
1950°	—	143	142	73·7	73·8

Wir haben weiterhin noch auf den Einfluss einzugehen, den die Brenndauer auf den Schwindungsverlauf ausübt. Vergleicht man die prozentische Längenänderung mehrerer gleichartiger Stäbe, welche bei derselben Temperatur, jedoch verschieden lange gebrannt worden sind, so ergeben sich lediglich an denjenigen Stäben grössere Differenzen, welche nur kurze Zeit (wenige Minuten) der Hitzewirkung ausgesetzt gewesen sind. Man beobachtet, dass sich der Stab unter der Einwirkung der Hitze zunächst sehr schnell zusammenzieht, sodann aber nur noch eine relativ geringe Änderung bei einer bestimmten Temperatur erfährt. Bei graphischer Darstellung (Abszisse die Zeit, Ordinate die Dimension) erhält man steil abfallende Kurven, welche nach kurzer Zeit nach der Abszissenrichtung umbiegen. Ich gebe hier zunächst einige Versuchsdaten: 1. an Magnesia, 2. an Kaolin. Die Stäbe wurden einer bestimmten Temperatur verschieden lange (cf. zweite Vertikalreihe) der Einwirkung der Hitze unmittelbar ausgesetzt. In der jeweiligen dritten Vertikalreihe ist die Gesamtbrenndauer angegeben.

MgO.

Temp.	Zeit		Durchmesser		Temp.	Zeit		Durchmesser		Temp.	Zeit		Durchmesser	
210°			515·5	= 100·0	210°			509·4	= 100·0	210°			511·0	= 100·0
910	3′	3′	476·0	= 92·3	1000	3′	3′	455·7	= 89·5	1100	4′	3′	437·0	= 85·5
900	4	7	473·0	= 91·7	1000	5	8	450·8	= 88·5	1100	4	8	435·2^{2}	= 85·2
900	14	21	469·5	= 91·1	1000	10	18	450·5	= 88·4	1100	10	18	433·0	= 84·75
900	19	40	468·5	= 90·9	1000	20	38	449·0	= 88·1	1100	20	38	433·0	= 84·75
900	17	77	466·0	= 90·4	1000	22	60	448·0	= 87·9	1100				

Kaolin.

240°			506·3	= 100·0	240°			504·0	= 100·0	240°			491·7	= 100·0
1100	5′	5′	477·3	= 94·3	1200	4′	4′	431·1	= 84·7	1300	5′	5′	385·2	= 78·3
1100	8	13	471·9	= 93·2	1200	6	10	419·5	= 82·4	1300	4	9	383·9	= 78·1
1100	16	29	464·0	= 91·6	1200	10·5	20·5	414·3	= 81·4	1300	10	19	381·1	= 77·5
1100	20	49	457·3	= 90·3	1200	10	30·5	413·4	= 81·2	1333	10	39	381·2	= 77·5
1100	18	67	453·9	= 89·6^{5}	1200	14·5	45	412·1	= 81·0					
1100	40	107	450·0	= 88·9										
1100	30	137	447·7	= 88·4										

An diese Versuche, welche hauptsächlich die Untersuchung der in den ersten Minuten erfolgenden Kontraktion betreffen, schliessen sich einige weitere an, welche sich über bedeutend grössere Zeiträume erstrecken. Wie aus der nachfolgenden Tabelle hervorgeht, zeigt der bei 1170° gebrannte Stab nach einer Brennzeit von einer Stunde die bedeutende Abnahme von 100 auf 80·4, während nach den weitern zwölf Stunden die Abnahme nur minimal ist (von 80·4 auf 79·7).

Temperatur	Zeit in Minuten	Bezogen auf	
		Teilstriche	100
ungebrannt		408·6	100·0
1170°	62	328·5^{5}	80·4^{1}
„	146	328·3	80·3^{5}
„	329	327·2	80·0^{8}
„	470	327·0	80·0^{2}
„	589	325·9	79·7^{5}
„	817	325·7	79·7^{1}

Bei niedrigern Temperaturen macht sich der Einfluss der Zeit mehr geltend, und die Kurven zeigen auch hier einen asymptotischen Verlauf. Macht man die nahe liegende Annahme, dass die Reaktionsgeschwindigkeit $\left(\text{Abnahme des Durchmessers mit der Zeit} = -\frac{dl}{dt}\right)$ der Gleichung genügt:

$$-\frac{dl}{dt} = K.(l_0' - l),$$

so lassen sich die Werte von l berechnen. Dies ist in der nachfolgenden Tabelle durchgeführt.

l = Durchmesser, l_0' = Endwert.

Temperatur	Zeit (Minuten)	Teilstriche (Mikrometer)	Bezogen auf 100		beobachtet berechnet
			beobachtet	berechnet	Differenz
ungebrannt	— 72	408·4	100·00	94·78	+ 5·22
1040°	0	379·0	92·8	92·80	0·00
„	72	373·8	91·5^{2}	91·37	+ 0·15
„	142	368·75	90·2^{9}	90·36	— 0·07
„	212	365·5	89·50	89·63	— 0·13
„	1059	358·4^{5}	87·7^{2}	87·69	+ 0·03
„	1863	358·0	87·6^{5}	87·65	± 0·00

Als Endwert l_0' wurde der nach einer Brennzeit von 1935 Minuten beobachtete Wert 87·65 benutzt, als Anfangswert l_0 dagegen der Wert 92·8, wie er sich nach einer Brenndauer von 72 Minuten ergab. Als Konstante K wurde der Wert 0·001 96 benutzt. Abgesehen von dem Schwindungsverlauf innerhalb der ersten Brennstunde (hier treten offenbar noch andere Faktoren, wie Verlust des Hydratwassers usw. mit in Erscheinung) ist die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung eine gute.

Ist ein Stab bei einer bestimmten Temperatur, etwa 1000°, sehr lange gebrannt worden, so zeigt er eine Verminderung seines Schwindevermögens bei einer Erhitzung auf 1100°; ein ungebrannter Stab schwin-

det bei dieser Temperatur bedeutender als der „ermüdete" Stab. Diese Differenzen verringern sich jedoch bei sehr hohen Temperaturen, wie wir schon an Kobaltoxyd zeigten. Ich erhielt bei zahlreichen Versuchen im Kohleofen die gleiche Endschwindung, gleichgültig, ob der Körper schon vorher einen Brennprozess durchgemacht hatte oder nicht.

Wie wir schon erwähnten, erhält der Körper infolge der Schwindung eine grosse Festigkeit seines Gefüges. Um nun einen Einblick zu gewinnen, in welchem Masse die Festigkeit mit steigender Temperatur wächst, wurden bei verschiedenen Temperaturen gebrannte Stäbe auf ihre Bruchfestigkeit geprüft. Der zu untersuchende Stab wurde auf zwei Stahlschneiden gelegt, welche einen Abstand von 0·70 cm voneinander hatten. In der Mitte des Stabes wurde ein kleiner Stahlanker eingehakt, an dessen unterm Ende eine Stahlfeder befestigt war. Die Feder wurde durch Anziehen so weit gestreckt, bis der Bruch des Stabes erfolgte. Vorher war die Feder durch Anhängen von verschiedenen Gewichten geeicht worden, so dass das Endstück der Feder auf einer angebrachten Skala unmittelbar die Grösse der zum Bruch nötigen Belastung in Grammen anzeigte. Untenstehende Figur zeigt die Projektion des kleinen Apparats.

Ich führe hier einige Versuche an, welche ich mit Kobaltoxyd und Kaolin an 45 Stäben ausgeführt habe. Die Zahlen unter der Rubrik „Bruchfestigkeit" sind das jeweilige Mittel aus drei Versuchen.

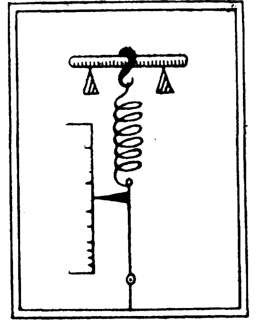


Fig. 2.

Temperatur und Brenndauer			Bruchfestigkeit (g)	
			Kobaltoxyd	Kaolin
600°	60 Min.	10 Sek.	—	150
700	70	10	10	230
800	80	10	10	330
900	90	10	55	410
1000	100	10	130	500
1100	110	10	210	635
1200	120	10	245	1210
1300	130	10	375	1530

Die Kaolin- und Kobaltoxydstäbe hatten die gleichen Dimensionen und waren unter gleichen Verhältnissen gebrannt worden, indem sie langsam (100° in zehn Minuten) auf die fragliche Temperatur gebracht und sodann der Einwirkung der Endhitze zehn Minuten lang ausgesetzt wurden. Aus obigen Versuchen geht hervor, dass bei beiden Substanzen die Festigkeit mit steigender Temperatur sehr rasch zunimmt, jedoch ist die Festigkeit der Kobaltoxydstäbe bedeutend geringer als die der

Kaolinstäbe. Der Zusatz von Wasser führt bei dem unplastischen Kobaltoxydpulver nur zu einer mechanischen Einlagerung der Flüssigkeit in die Substanz, im Gegensatz zu den Tonen, wo das Wasser einen intensivern Einfluss ausübt, nämlich eine teilweise Aufquellung bewirkt.

Das Charakteristische der Feuerschwindung beruht einerseits darauf, dass der Körper Festigkeit erhält, welche um so grösser ist, je höher die Temperatur gesteigert wird, anderseits darauf, dass die Volumenverminderung, wie die Versuche ergeben, eine ganz auffallend hohe ist. Man könnte zunächst annehmen, dass die Dichteänderung ein Mass für die Grösse der Schwindung liefert; diese Annahme bestätigt sich jedoch nicht, da bei festen Körpern diese Änderung nur gering ist. Um so eigenartiger erscheint daher das Verhalten gewisser Porzellansorten (z. B. Berliner Porzellan), welche, wie schon Al. Brogniart[1]) fand, ungeachtet der bedeutenden Volumenabnahme nach dem Brennen eine geringere Dichte besitzen wie vorher. (Dies erklärt sich durch den hohen Quarzgehalt dieser Massen und das abweichende Verhalten dieser Verbindung.)

Wenn wir somit zu dem Resultat geführt werden, dass die Feuerschwindung ohne wesentliche Änderung des absoluten Gewichts stattfindet, und dass anderseits die Kenntnis der spezifischen Volumenabnahme keinen Einblick gewährt in die Grösse der beobachteten Volumenabnahme, so lässt sich die Kontraktion nur dadurch erklären, dass der Körper Hohlräume besitzt, welche sich durch die Einwirkung der Hitze verkleinern, resp. verschwinden. In der Tat zeigen Porositätsbestimmungen, dass der Gesamthohlraum der untersuchten, scheinbar dichten Körper ein sehr grosser ist, und dass dieser durch die Erhitzung eine Verminderung erfährt. So hatte ein bei 1000° gebrannter Stab aus Kaolin ein Volumen von $0{\cdot}83^1$ ccm. Dagegen betrug das Hohlvolumen 0·322 cm. Daraus folgt, dass das Hohlvolumen ca. 39 % des Gesamtvolumens ausmachte. — Dieser grosse Prozentsatz erklärt sich durch die ganz ausserordentlich geringen Dimensionen der geschlämmten Kaolinkörnchen. — Das Hohlvolumen wurde dadurch bestimmt, dass der gebrannte Körper, dessen Trockengewicht bekannt war, mit Wasser getränkt, sowie in Wasser gekocht wurde. Nachdem die Luft beseitigt war, wurde der Körper mit Fliesspapier oberflächlich abgetrocknet und gewogen. Die Gewichtsdifferenz ist das Hohlvolumen. Kontrollversuche liessen erkennen, dass die erhaltenen Werte zuverlässig waren. Wird der gebrannte Körper höhern Temperaturen ausgesetzt, so nimmt, wie

---

[1]) Traité des arts céramiques ou des poteries. Paris 1844.

erwähnt, das Hohlvolumen ab; im obigen Fall ergaben sich folgende Werte:

I.

Temperatur	1000°	1100°	1200°	1250°	1320°
Hohlvolumen ccm	0·322	0·287	0·138	0·086	0·061

Anderseits ergaben sich bei den analogen Temperaturen folgende Werte für das äussere Volumen (berechnet aus Länge und Querschnitt):

0·831 0·793 0·627 0·589 0·564

Für die äussere Volumenabnahme ergaben sich daher die Werte:

0·038 0·204 0·242 0·267

Dagegen für die Hohlvolumenabnahme aus obigen Zahlen (I):

0·036 0·185 0·236 0·261

Die Übereinstimmung der aus äusserer Volumenabnahme einerseits und Hohlvolumenabnahme anderseits ermittelten Werte lässt den innigen Zusammenhang zwischen Porosität und Schwindung deutlich erkennen und liefert die Erklärung für die auffallend grosse Volumenverringerung. Die Grösse der Schwindung hängt von der Grösse der Porosität ab, und es gilt ganz allgemein der Satz, dass ein Körper im Feuer um so mehr schwindet, je grösser er im ungebrannten Zustande ist.

Wenn somit das Schwindungsphänomen dadurch charakterisiert ist, dass durch die Einwirkung der Hitze die Hohlräume zum Verschwinden gebracht werden, und hierdurch die Schwindung in Erscheinung tritt, so führt dies Verhalten zugleich zu der Annahme, dass Spannungskräfte vorhanden sind, welche die Tendenz zeigen, die freie Oberfläche auf ein Minimum zu reduzieren. Wenn wir zunächst diese Spannungskräfte als vorhanden ansehen, ohne nach ihrem Ursprung zu fragen, so würde anderseits die auftretende Kontraktionserscheinung bedingen, dass sich der schwindende Körper in einem Zustande befindet, welcher ihn befähigt, einem wirksamen Zuge zu folgen. Die Substanzen müssten somit durch die Einwirkung der Hitze eine Verminderung der innern Reibung erfahren, deren Abnahme um so bedeutender ist, je höher die Temperatur gesteigert wird. Zugleich wäre hierdurch die Möglichkeit der Verkittung, resp. Verwachsung der einzelnen Teilchen gegeben. Nun besitzen amorphe Körper die Eigenschaft, dass sie keinen bestimmten Schmelzpunkt besitzen, vielmehr bei der Erwärmung eine kontinuierliche Verminderung der innern Reibung erfahren. Wir würden somit durch obige Folgerung zu dem Schlusse geführt, dass nur an Körpern, welche sich im amorphen Zustande befinden, Feuerschwindung eintreten kann. Dieses Resultat wird weiterhin noch

gestützt durch das oben erwähnte verschiedenartige Schwindungsverhalten in horizontaler und vertikaler Richtung.

In der Tat ist die grösste Anzahl der Körper, welche die charakteristische Feuerschwindung, und von denen wir eingangs eine Anzahl genannt haben, amorph; anderseits lassen sich jedoch Substanzen anführen, bei denen diese Bedingung offenbar nicht erfüllt ist, so besitzt z. B. der von uns untersuchte Zettlitzer Kaolin Kristallwasser; seine Zusammensetzung in reinster Form ist $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$.

Nun hat van Bemmelen[1]) verschiedentlich darauf hingewiesen und experimentell gezeigt, dass kristallinische chemische Hydrate, wenn sie über ihre Zersetzungstemperatur erhitzt worden sind und ihre kristallinische Beschaffenheit verloren haben, sich wie amorphe Substanzen verhalten.

Von dieser Tatsache ausgehend, wurde die Gewichtsänderung untersucht, indem ein kleiner Kaolinkörper immer $^3/_4$ Stunden lang bei verschiedenen Temperaturen erhitzt und seine Gewichtsabnahme bestimmt wurde. Der Versuch zeigte, dass der Ton bis etwa 400° eine geringe Abnahme von ca. $^1/_2$ % seines Gewichts erfuhr, zwischen 400 und 500° erfolgte ein rapider Abfall von ca. 12 %, während nach noch höherer Erhitzung ebenfalls nur eine geringe Verminderung eintrat. (Bei noch längerer Brenndauer würde diese Erscheinung wohl noch schärfer hervortreten.) Anderseits wurde der Beginn der Schwindung festzustellen gesucht, indem Kaolinstäbe bei verschiedenen niedern Temperaturen gebrannt wurden. Es zeigte sich, dass bei ca. 500° die Schwindung einsetzte, wenn auch in geringem Masse, jedoch deutlich erkennbar. So war z. B.

Brenndauer	Brenndauer	Länge des Stabes	
		in mm	
Lufttrocken	8 Tage	19·03 =	100·00
130°	2 Stunden	19·03 =	100·00
180	2 „	19·02 =	99·95
260	2 „	19·01 =	99·90
400	$^1/_2$ Stunde	19·02 =	99·95
520	$^1/_2$ „	18·89 =	99·21
700	$^1/_2$ „	18·76 =	98·60

Wir haben somit in dem Schwindevermögen der Kaoline nur eine scheinbare Ausnahme unserer Folgerung zu erblicken, da die Schwindung erst mit, resp. nach der Zersetzung des Hydrats einsetzt.

Jene die Schwindung bedingenden Spannungskräfte glaubte ich

[1]) Journal f. prakt. Chemie 18, 227; Zeitschr. f. anorg. Chemie 18 (1898).

zunächst in Polymerisations-, resp. Kristallisationskräften suchen zu müssen. Es ist durch die Untersuchung von H. Rose[1]) bekannt und auch von mir bestätigt, dass die amorphe Magnesia bei sehr hohen Temperaturen kristallinisch wird. Ferner hat Rose[2]) konstatiert, dass die grosser Hitze ausgesetzten Oxyde des Eisens, Titans, Aluminiums, Berylliums usw. bedeutend zusammensinterten, und ihr Inneres nach dem Brande ein kristallinisches Gefüge zeigte. An amorphen Schwefelverbindungen machte W. Spring[3]) ganz analoge Beobachtungen. Weiterhin ist von Ditte[4]) nachgewiesen worden, dass die amorphe Magnesia durch die Einwirkung der Hitze eine durchgreifende Änderung ihrer Eigenschaften erfährt, und zwar variieren diese Eigenschaften in einem bestimmten Sinne, wenn die Temperatur selbst einem bestimmten Veränderungsgesetze folgt. So zeigt die durch Zersetzung von Magnesiumnitrat gewonnene Magnesia eine Dichte gleich 3·19, bei dunkler Rotglut eine Dichte gleich 3·25, bei Weissglut gebrannt, zeigt dieses Oxyd dagegen eine Dichte 3·57. Diese Abnahme des spezifischen Volumens liesse sich dahin deuten, dass bei hohen Temperaturen die Substanz sich polymerisiert, somit Kräfte vorhanden sind, welche eine Verdichtung, resp. Vereinigung mehrerer Moleküle zu einem Molekülkomplex zu bewirken suchen. Ist die Oberfläche zur Masse sehr gross, so treten die Kräfte, welche auf eine dichtere Lagerung der Teilchen hinwirken, wesentlich an der Oberfläche zutage und zeigen das Bestreben, die freie Oberfläche des zusammenhängenden Gebildes zu kontrahieren.

Da die Porosität der untersuchten Körper, wie gezeigt wurde, sehr gross ist, so wäre damit die Bedingung für ein bedeutendes Schwinden erfüllt. Nach dieser Deutung erscheint das Vorhandensein einer grossen freien Oberfläche lediglich als begünstigendes Moment; wie wir jedoch sehen werden, gewinnen wir durch die folgenden Überlegungen, die ich Herrn Prof. Nernst verdanke, eine wesentlich einwandsfreiere Erklärung des Phänomens. Wenn man annimmt, was nach dem Obigen zulässig erscheint, dass die schwindenden Substanzen im amorphen Aggregatzustand sich befinden, so würden bei allen Temperaturen Kapillarkräfte auftreten müssen, durch welche die Oberfläche zum Verkleinern gebracht und daher ein allmähliches Verschwinden der Porosität, d. h. ein Zusammensintern[5]), erzeugt werden müsse. Bei gewöhnlichen Temperaturen ist die innere Reibung zu gross, als dass das

---

[1]) Pogg. Ann. **74**, 429 (1848). [2]) Pogg. Ann. **74**, 285 (1848).
[3]) Diese Zeitschr. 18, 553 (1895).
[4]) Compt. rend. **73**, 111. 191. — Moissan, Der elektrische Ofen S. 31.
[5]) Zusammensintern ist hier als identisch mit Schwinden aufzufassen.

Zusammensintern mit merklicher Geschwindigkeit sich vollziehen könnte. Erst bei Temperatursteigerung wird die innere Reibung hinreichend abnehmen, so dass das Sintern mit merklicher, und zwar mit wachsender Temperatur immer zunehmender Geschwindigkeit erfolgen kann. Ein eventueller Übergang aus dem amorphen in den kristallinischen Zustand bei hohen Temperaturen wäre nach dieser Auffassung nicht notwendig für das Sintern, würde aber an den Erscheinungen nichts Wesentliches ändern.

Nach dieser Auffassung würde die Magnesia beim Schrumpfen nicht notwendig eine Polymerisation erfahren, vielmehr die gefundene spezifische Gewichtserhöhung schon dadurch erklärt werden, dass die Hohlräume der Teilchen bei der hohen Temperatur verschwinden. Infolge des verästelten Gerüstwerkes ist es experimentell nicht möglich, das wahre spezifische Volumen zu messen, man bestimmt vielmehr lediglich wahres Volumen plus Hohlvolumen. In dem Masse, wie die Temperatur gesteigert wird, verschwinden die Hohlräume, und das spezifische Volumen nimmt ab. Die oben gefundene Abnahme der Schwindung bei einer bestimmten Temperatur liesse sich nach dieser Auffassung ebenfalls deuten: Die grossen Löcher des porösen Körpers bleiben bei der fraglichen Temperatur erhalten, während die kleinern, vermöge der stärkern Krümmung zum Verschwinden gebracht werden.

Dagegen führt hier die Annahme einer Umwandlung zu Widersprüchen mit den Prinzipien der Dynamik. Nach der von van 't Hoff als „Unverträglichkeit kondensierter Systeme" bezeichneten Gesetzmässigkeit muss die Umwandlung eine totale sein. Der bei einer Temperatur von 1040° angestellte Versuch zeigte dagegen, dass sowohl nach ca. 15 Stunden keine messbare Volumenänderung mehr auftrat, als auch, dass die Schwindung eine logarithmische war.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Charakterisierung der Feuerschwindung gegeben, d. h. der gewissen Substanzen zukommenden Eigenschaft, sich beim Brennen zusammenzuziehen.

2. Es wurden die innerhalb eines Temperaturintervalls von ca. 100—2000° auftretenden Volumenänderungen untersucht, und zwar im besondern an Kobaltoxyd, Magnesia, Kaolin, Zirkoniumoxyd.

Hierbei ergab sich:

3. Die Schwindung hängt ab von der Geschwindigkeit der Erhitzung; der Körper schwindet um so bedeutender, je schneller er erhitzt wird. Bei sehr hohen Temperaturen verschwindet der Unterschied.

4. Die Abhängigkeit der Schwindung von der Temperatur wird dadurch charakterisiert, dass mit steigender Temperatur das Schwinden rasch zunimmt und sodann asymptotisch einem Endwert zustrebt.

5. Der Prozess ist irreversibel und der Beginn der Schwindung von der Vorgeschichte, der physikalischen Beschaffenheit usw. des Ausgangsmaterials abhängig.

6. Die lineare Schwindung in vertikaler Richtung ist von der in Längsrichtung auftretenden verschieden, und zwar, bei horizontaler Lage des Körpers, bedeutender in vertikaler Richtung. Der Unterschied macht sich um so mehr geltend, je höher die Temperatur gesteigert wird. Dieses Verhalten spricht auch für den amorphen Zustand der Substanzen.

7. Die Festigkeit nimmt mit steigender Temperatur rasch zu und erreicht asymptotisch einen Endwert.

8. Die Abhängigkeit der Schwindung von der Zeit bei einer bestimmten Temperatur lässt sich durch eine logarithmische Formel ausdrücken. Bei sehr hoher Temperatur verschwindet der Einfluss der Zeit gegenüber dem der Temperatur.

9. Schwindung und Porosität stehen in engstem Zusammenhang und bedingen einander; die Schwindung tritt dadurch in Erscheinung, dass durch Einwirkung der Hitze eine Abnahme des Hohlvolumens des porösen Körpers eintritt.

10. Der die Feuerschwindung zeigende Körper ist amorph und besitzt eine grosse freie Oberfläche; am einwandfreiesten erscheint die Auffassung, dass die jene Kontraktion hervorrufenden Kräfte Kapillarkräfte sind.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Institut für physikalische Chemie zu Göttingen ausgeführt; Herrn Prof. Nernst möchte ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Braunschweig, Februar 1905.



Die numerischen Resultate einer systematischen Untersuchung über die Verbrennungswärme und Bildungswärme flüchtiger organischer Verbindungen.

Von

Julius Thomsen.

Der vierte Band meiner „Thermochemischen Untersuchungen" (Leipzig 1886) enthält eine genaue Beschreibung der von mir persönlich durchgeführten grossen experimentellen Arbeit über die Verbrennungswärme der organischen Verbindungen, und zwar findet man dort eine genaue Entwicklung der von mir benutzten experimentellen Methode, sowie auch Beschreibung und Abbildungen der angewandten Apparate; ferner sämtliche experimentelle Daten, nebst Angabe der für die Berechnung derselben benutzten Formeln, sowie auch andere Mitteilungen, durch welche es dem Leser möglich wird, eine begründete Meinung bezüglich der Zuverlässigkeit der erreichten numerischen Resultate zu erlangen.

Die Untersuchung beschäftigt sich nur mit flüchtigen organischen Verbindungen, und die Verbrennungswärme derselben ist überall direkt für den gas- oder dampfförmigen Zustand der Körper bestimmt, wodurch sämtliche Resultate unmittelbar vergleichbar werden. Diese Eigenschaften der Resultate und die für dieselben erreichte gleichförmige Genauigkeit ist von grosser Bedeutung für die Anwendbarkeit derselben als Grundlage für eine Untersuchung über Gesetzmässigkeiten in der Bildungswärme der organischen Verbindungen.

Die unten folgende Tabelle enthält nun die numerischen Resultate der ganzen Untersuchung über die Wärmephänomene von 120 organischen Körpern, nach den systematischen Gruppen geordnet.

Die 3. Spalte derselben enthält das direkte Versuchsresultat, d. h. die einem Molekulargewicht der Verbindung entsprechende Verbrennungswärme bei konstantem Druck, wenn die Produkte der Verbrennung die folgenden sind: gasförmige Kohlensäure, Stickstoff, Schwefeldioxyd und Chlor, dampfförmiges Brom und Jod (bei 18°), nebst flüssigem Wasser.

Die Verbrennung bei konstantem Druck ist von einer Volumenänderung begleitet, weil die Summe der Volumina der Verbindung und des zur Verbrennung nötigen Sauerstoffs gewöhnlich grösser oder geringer ist, als dasjenige der Volumina der Produkte. Die der Volumenänderung entsprechende Energie ist für jedes verschwindende Molekularvolumen gleich 0·58 Kal. bei ca. 18°. Ein Teil der beobachteten Verbrennungswärme ist demnach eine Folge der Volumenänderung, und derselbe muss deshalb entfernt werden, um zur wahren Verbrennungswärme, d. h. derjenigen bei konstantem Volumen zu gelangen.

Die 4. Spalte der Tabelle enthält eine Angabe der durch die Verbrennung eintretenden Volumenänderung; dieselbe beträgt für die fragliche Verbindung n halbe Molekularvolumina, und folglich wird der Einfluss derselben $n \, . \, 0{\cdot}29$ Kal.; diese Grösse ist von dem direkten Versuchsresultat abzuziehen, um zur Verbrennungswärme bei konstantem Volumen zu gelangen; z. B. ein Mol. Methan gibt mit zwei Mol. Sauerstoff nur ein Mol. Kohlensäure; die Kontraktion ist deshalb zwei Molekularvolumina, und die Berichtigung wird dann $4 \, . \, 0{\cdot}29$ Kal. oder 1·16 Kal.; wird diese Grösse von 211·93 Kal. abgezogen, so erhält man 210·77 Kal. als Verbrennungswärme des Methans bei konstantem Volumen usw.

Aus der Verbrennungswärme folgt die Bildungswärme der fraglichen Verbindung, sie ist nämlich gleich dem Unterschiede zwischen der Bildungswärme der Produkte und der Verbrennungswärme der Verbindung, z. B.:

$$(C^a, H^{2b}, S) = a(C, O^2) + b(H^2, O) + (S, O^2) - f \, . \, C_a H_{2b} S.$$

Die Bildungswärme der fraglichen Verbindung bezieht sich in allen meinen Angaben derselben auf amorphen Kohlenstoff, rhombischen Schwefel, molekularen gasförmigen Wasserstoff, Stickstoff und Chlor, sowie dampfförmiges Brom und Jod. Für die Bildungswärme der Kohlensäure, des Wassers und des Schwefeldioxyds werden die folgenden Werte benutzt:

$(C, O^2) = 96{\cdot}96$ Kal. $\quad (H^2, O) = \begin{cases} 68{\cdot}36 \text{ Kal. bei konst. Druck} \\ 67{\cdot}49 \;\text{„ „ „ Volumen.} \end{cases}$
$(S, O^2) = 71{\cdot}08$ „



Die folgende Tabelle enthält in ihrer 3. Spalte die Verbrennungswärme bei konstantem Druck, weil dieselbe das direkte Versuchsresultat ist und eine unmittelbare Vergleichung mit den Daten anderer Forscher gestattet. Dagegen enthält die 5. Spalte die Bildungswärme bei konstantem Volumen, welche für alle Untersuchungen über die Beziehungen zwischen demselben benutzt werden muss; die Werte sind mit p bezeichnet. Sie werden nach obiger Formel berechnet, indem man die für die Verbrennungswärme der Verbindung und die Bildungswärme des Wassers, beide für konstante Volumina benutzt; z. B. erhält man für:

$$(C^2, H^6) = 2 \,.\, 96{\cdot}96 \text{ Kal.} + 3 \,.\, 67{\cdot}49 \text{ Kal.} - (370{\cdot}44 \text{ Kal.} - 5 \,.\, 0{\cdot}29 \text{ Kal.}),$$

$$(C^2, H^6) = p = 27{\cdot}40 \text{ Kal.}$$

Die in der 5. Spalte mit p bezeichneten Werte kann man zweckmässig als die empirische Bildungswärme bezeichnen, weil sie sich auf einen speziellen Zustand des Kohlenstoffs, den amorphen mit der Verbrennungswärme 96·96 Kal., beziehen.

In der 6. Spalte sind dagegen diejenigen Werte der Bildungswärme gegeben, welche der Bildung der fraglichen Verbindung mittels Kohlenstoffatomen entspricht. Die Wärmetönung, unter welcher ein Kohlenstoffatom sich mit Sauerstoff zu Kohlensäure verbindet, ist hier gleich 135·34 Kal., d. h. gleich dem Doppelten der Verbrennungswärme des Kohlenoxyds (bei konstantem Volumen 67·67 Kal.) gesetzt, und dieser Wert entspricht dann überall der Verbrennungswärme eines Kohlenstoffatoms, welches als Bestandteil einer gasförmigen Verbindung enthalten ist. Die auf diesem Wege berechnete Bildungswärme wird somit um 38·38 Kal. grösser als die empirische für jedes im Molekül der Verbindung enthaltene Kohlenstoffatom; für eine Verbindung mit a Atomen Kohlenstoff im Molekül wird dann:

$$P = p + a \,.\, 38{\cdot}38 \text{ Kal.}$$

Die Grösse P kann man als absolute Bildungswärme der Verbindung bezeichnen. Aus diesen Werten kann man die Beziehungen zwischen der Bildungswärme und der Konstitution der Verbindungen weit leichter erkennen, als durch Benutzung der empirischen Bildungswärme, die der Bildung der Verbindung aus amorphem Kohlenstoff entspricht.

Sämtliche Zahlenwerte der Tabelle sind auf das Molekulargewicht der Verbindungen bezogen, und die Wärmetönung ist in Kilogrammkalorien ausgedrückt.

Tabellarische Zusammenstellung der Verbrennungs- und der Bildungswärme organischer Verbindungen im gas- oder dampfförmigen Zustande.

Stoff	Molekularformel	Verbrennungswärme bei konstantem Druck	n	Bildungswärme bei konstantem Volumen p	Bildungswärme bei konstantem Volumen P
		Kal.		Kal.	Kal.
Kohlenwasserstoffe.					
Methan	CH_4	211·93	4	21·17	59·55
Äthan	C_2H_6	370·44	5	27·40	104·16
Propan	C_3H_8	529·21	6	33·37	148·51
Trimethylmethan	$CH(CH_3)_3$	687·19	7	40·13	193·65
Tetramethylmethan	$C.(CH_3)_4$	847·11	8	44·95	236·85
Diisopropyl	$(C_3H_7)_2$	999·20	9	57·60	287·88
Benzol	C_6H_6	799·35	5	— 13·67	216·61
Toluol	C_7H_8	955·68	6	— 5·26	263·40
Mesitylen	C_9H_{12}	1282·31	8	— 2·41	343·01
Pseudocumol	C_9H_{12}	1281·51	8	— 1·59	343·83
Äthylen	C_2H_4	333·35	4	— 3·29	73·47
Propylen	C_3H_6	492·74	5	+ 2·06	117·20
Trimethylen	C_3H_6	499·43	5	— 4·63	110·51
Isobutylen	C_4H_8	650·62	6	+ 8·92	162·44
Isoamylen	C_5H_{10}	807·63	7	+ 16·65	208·55
Diallyl	C_6H_{10}	932·82	7	— 11·58	218·70
Acetylen	C_2H_2	310·05	3	— 47·77	28·99
Allylen	C_3H_4	467·55	4	— 40·53	74·61
Dipropargyl	C_6H_6	882·88	5	— 97·20	133·08
Haloidverbindungen.					
Methylchlorid	CH_3Cl	176·95	$5/2$	21·97	60·35
Äthylchlorid	C_2H_5Cl	334·11	$7/2$	29·55	106·31
Propylchlorid	C_3H_7Cl	492·38	$9/2$	36·02	151·16
Isobutylchlorid	C_4H_9Cl	650·09	$11/2$	43·05	196·57
Monochloräthylen	C_2H_3Cl	298·34	$5/2$	— 2·46	74·30
Monochlorpropylen	C_3H_5Cl	453·37	$7/2$	+ 7·25	122·39
Allylchlorid	C_3H_5Cl	454·68	$7/2$	+ 5·94	121·08
Phenylchlorid	C_6H_5Cl	763·88	$7/2$	— 12·38	217·90
Äthylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	296·36	2	+ 33·12	109·88
Äthylidenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	296·41	2	33·07	109·83
Chloracetol	$C_3H_6Cl_2$	453·88	3	40·34	155·48
Carbonylchlorid	$COCl_2$	41·82	—1	54·85	93·23
Chloroform	$CHCl_3$	107·03	$-1/2$	23·53	61·91
Monochloräthylenchlorid	$C_2H_3Cl_3$	262·48	$+1/2$	32·82	109·58
Perchlormethan	CCl_4	75·93	—2	20·45	58·83
Perchloräthylen	C_2Cl_4	195·07	—2	— 1·73	75·03
Methylbromid	CH_3Br_{gas}	184·71	$5/2$	+ 14·21	52·59
Äthylbromid	$C_2H_5Br_{gas}$	341·82	$7/2$	21·84	98·60
Propylbromid	$C_3H_7Br_{gas}$	499·29	$9/2$	29·11	144·25
Allylbromid	$C_3H_5Br_{gas}$	462·12	$7/2$	— 1·50	113·64
Methyljodid	CH_3J_{gas}	196·08	$5/2$	2·84	41·22
Äthyljodid	$C_2H_5J_{gas}$	353·73	$7/2$	9·93	86.69

Stoff	Molekularformel	Verbrennungswärme bei konstantem Druck	n	Bildungswärme bei konstantem Volumen	
				p	P
		Kal.		Kal.	Kal.
		Alkoholanhydride usw.			
Äthylenoxyd	$CH_2.O.CH_2$	312·55	3	17·22	93·98
Dimethyläther	$CH_3.O.CH_3$	349·36	4	48·19	124·95
Methyläthyläther	$CH_3.O.C_2H_5$	505·87	5	56·42	171·56
Diäthyläther	$C_2H_5.O.C_2H_5$	659·60	6	67·43	220·95
Methylallyläther	$CH_3.O.C_3H_5$	627·20	5	32·05	185·57
Diallyläther	$C_3H_5.O.C_3H_5$	911·10	6	9·85	240·13
Methylpropargyläther	$CH_3.O.C_3H_3$	603·83	4	— 12·36	141·16
Anisol	$CH_3.O.C_6H_5$	936·30	5	+ 13·83	282·49
Methylal	$CH_2(OCH_3)_2$	476·08	4	85·92	201·06
Trimethylmethenyläther	$CH(OCH_3)_3$	599·18	4	127·27	280·79
		Alkohole.			
Methylalkohol	$CH_3.OH$	182·23	3	50·58	88·96
Äthylalkohol	$C_2H_5.OH$	340·53	4	57·02	133·78
Propylalkohol	$C_3H_7.OH$	498·63	5	63·66	178·80
Isopropylalkohol	$C_3H_7.OH$	493·32	5	68·97	184·11
Isobutylalkohol	$C_4H_9.OH$	658·49	6	68·54	222·06
Trimethylcarbinol	$C_4H_9.OH$	641·34	6	85·69	239·21
Isoamylalkohol	$C_5H_{11}.OH$	820·07	7	71·70	263·60
Dimethyläthylcarbinol	$C_5H_{11}.OH$	810·45	7	81·32	273·22
Allylalkohol	$C_3H_5.OH$	464·76	4	29·75	144·89
Propargylalkohol	$C_3H_3.OH$	431·10	3	— 4·37	110·77
Phenol	$C_6H_5.OH$	768·76	4	+ 16·63	246·91
Äthylenglykol	$C_2H_4(OH)_2$	298·11	3	99·15	175·91
		Aldehyde und Ketone.			
Acetaldehyd	$CH_3.COH$	281·90	3	47·87	124·63
Propionaldehyd	$C_2H_5.COH$	440·72	4	53·79	168·93
Isobutylaldehyd	C_3H_7COH	599·90	5	59·31	212·83
Dimethylketon	$CO(CH_3)_2$	437·25	4	57·26	172·40
Methylpropylketon	$CH_3.CO\ C_3H_7$	754·19	6	69·40	251·30
		Säuren und Anhydride.			
Ameisensäure	$H.CO_2H$	69·39	1	95·35	133·73
Essigsäure	$CH_3\ CO_2H$	225·35	2	104·13	180·89
Propionsäure	$C_2H_5.CO_2H$	386·51	3	107·71	222·85
Essigsäureanhydrid	$(C_2H_3O)_2O$	460·07	2	130·82	284·34
		Zusammengesetzte Äther.			
Methylformiat	$CH_3.CHO_2$	241·21	2	88·27	165·03
Methylacetat	$CH_3.C_2H_3O_2$	399·24	3	94·98	210·12
Äthylformiat	$C_2H_5.CHO_2$	400·06	3	94·16	209·30
Methylpropionat	$CH_3\ C_3H_5O_2$	553·95	4	105·01	258·53
Äthylacetat	$C_2H_5.C_2H_3O_2$	546·57	4	112·39	265·91
Propylformiat	$C_3H_7.CHO_2$	558·80	4	100·16	253·68
Methylisobutyrat	$CH_3.C_4H_7O_2$	716·94	5	106·76	298·66
Isobutylformiat	$C_4H_9.CHO_2$	719·90	5	103·80	295·70
Allylformiat	$C_3H_5.CHO_2$	527·90	3	63·28	216·80
Dimethylcarbonat	$(CH_3)_2.CO_3$	357·57	2	136·36	251·50
Diäthylcarbonat	$(C_2H_5)_2.CO_3$	674·10	4	149·31	341·21
Äthylnitrat	$C_2H_5.NO_3$	324·04	½	38·75	115·51

Stoff	Molekularformel	Verbrennungswärme bei konstantem Druck	n	Bildungswärme bei konstantem Volumen	
				p	P
		Kal.		Kal.	Kal.
Schwefelverbindungen, Merkaptane usw.					
Schwefelwasserstoff	$H.SH$	136·71	3	2·73	2·73
Methylmerkaptan	$CH_3.SH$	298·81	4	5·37	43·75
Äthylmerkaptan	$C_2H_5.SH$	455·65	5	13·27	90·03
Dimethylsulfid	$(CH_3)_2S$	457·35	5	11·57	88·33
Diäthylsulfid	$(C_2H_5)_2S$	772·17	7	26·23	179·75
Methylsulfocyanid	$CH_3.S.NC$	398·95	5/2	— 31·99	44·77
Methylsenföl	$CH_3\,N.CS$	392·06	5/2	— 25·10	51·66
Allylsenföl	$C_3H_5.N.CS$	675·36	7/2	— 46·70	106·82
Thiophen	C_4H_4S	610·64	4	— 15·58	137·94
Kohlenstoffdisulfid	CS_2	265·13	2	— 25·43	12·95
Kohlenstoffoxysulfid	COS	131·01	1	+ 37·32	75·70
Cyanwasserstoff und Nitrile.					
Cyan	C_2N_2	259·62	0	— 65·70	11·06
Cyanwasserstoff	NCH	158·62	3/2	— 27·48	10·90
Acetonitril	$CH_3.CN$	312·14	5/2	— 16·26	60·50
Propionitril	$C_2H_5.CN$	471·45	7/2	— 10·83	104·31
Amine.					
Ammoniak	NH_3	90·65	5/2	11·31	11·31
Methylamin	$CH_3.NH_2$	258·32	7/2	8·38	46·76
Dimethylamin	$(CH_3)_2.NH$	420·46	9/2	10·98	87·74
Trimethylamin	$(CH_3)_3.N$	582·63	11/2	13·55	128·69
Äthylamin	$C_2H_5\,NH_2$	415·67	9/2	15·77	92·53
Diäthylamin	$(C_2H_5)_2NH$	734·50	13/2	26·42	179·94
Triäthylamin	$(C_2H_5)_3.N$	1052·38	17/2	38·02	268·30
Propylamin	$C_3H_7NH_2$	575·74	11/2	20·42	135·56
Isobutylamin	$C_4H_9.NH_2$	725·36	13/2	35·56	189·08
Amylamin	$C_5H_{11}.NH_2$	890·58	15/2	35·08	226·98
Allylamin	$C_3H_5\,NH_2$	531·28	9/2	— 2·88	112·26
Anilin	$C_6H_5.NH_2$	838·47	9/2	— 19·19	211·09
Pyridin	$C_5H_5.N$	675·07	7/2	— 20·53	171·37
Piperidin	$C_5H_9.NH_2$	833·79	13/2	+ 24·09	215·99
Nitroverbindungen, Nitrite und Nitrate.					
Nitromethan	$CH_3.NO_2$	180·90	1/2	17·44	55·82
Nitroäthan	$C_2H_5.NO_2$	337·94	3/2	25·14	101·90
Äthylnitrit	$C_2H_5.O.NO$	334·21	3/2	28·87	105·63
Amylnitrit	$C_5H_{11}.O.NO$	812·64	/2	44·66	236·56
Äthylnitrat	$C_2H_5.O.NO_2$	324·04	1/2	38·75	115·51

Kopenhagen, Januar 1905.

Über die Ursache der spontanen Depression des Kathodenpotentials bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure.

Von

Julius Tafel und **Bruno Emmert.**

(Mit 9 Figuren im Text.)

Im Verlaufe einer vor kurzem veröffentlichten Untersuchung[1]) über die Kathodenpotentiale, welche sich bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure an Kathoden aus verschiedenen Metallen einstellen, hat der eine von uns die Beobachtung gemacht, dass unter Umständen dieses Kathodenpotential während des Verlaufs der Elektrolyse einen spontanen und sprunghaften Abfall von etwa $^1/_2$ Volt erfährt. Solche „Depressionserscheinungen" sind an einer Reihe von Metallen in mehr oder weniger ausgeprägter Form beobachtet, besonders eingehend aber am Blei, Kadmium und Silber studiert worden. Für das Kadmium und Blei konnte einwandsfrei nachgewiesen werden, dass die Depressionserscheinung auf einer Änderung der Kathodenoberfläche beruht und hervorgerufen wird von einem durch den Anodenvorgang dem Elektrolyten zugeführten Stoff[2]). Über die Natur dieses Stoffs konnte in der zitierten Abhandlung ein endgültiges Urteil nicht abgegeben werden, vielmehr wurde auf weitere Versuche in dieser Richtung verwiesen.

Einerseits machten es die Befunde über die Aufhebung der Depression durch den Kathodenvorgang wahrscheinlich, dass die genannte Veränderung der Kathodenoberfläche in einer Oxydation bestehe, und es musste von diesem Gesichtspunkte aus als nächstliegende Deutung die Annahme gelten, dass jener Stoff ein Oxydationsmittel sei.

Anderseits war nachgewiesen worden, dass weder durch einen Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd oder Überschwefelsäure, noch durch Einleiten ozonisierten Sauerstoffs während der Elektrolyse die Depression hervorgerufen werden kann, und ferner, dass jener aktive Stoff von einer

---

[1]) Diese Zeitschr. **50**, 642 (1905).

[2]) Diese Zeitschr. **50**, 647 und 681.

überraschenden Beständigkeit ist, z. B. Kochen mit wässeriger, schwefliger Säure übersteht. Dadurch gewann die von vornherein erwogene Möglichkeit an Wahrscheinlichkeit, dass jener Stoff Platin sei, welches aus den bei allen jenen Versuchen verwendeten Platinanoden durch den Anodenvorgang herausgelöst werde.

Aber die wiederum nächstliegende Konsequenz einer solchen Annahme, nämlich die Hypothese, dass dieses Platin direkt potentialerniedrigend wirke dadurch, dass es kathodisch niedergeschlagen werde, so dass im Depressionszustand wesentlich eine Platinkathode statt der ursprünglich vorhandenen Blei-, Kadmium- oder Silberkathode vorliege, vermochte in folgenden Punkten die festgestellten Tatsachen nicht zu umfassen:

1. Sie bot keine plausible Erklärung für die Sprunghaftigkeit des Eintritts und der Aufhebung der Depression und für den so ungemein labilen Zustand, in welchem sich die Kathoden nach längerer Elektrolyse befinden, ehe die Depression eintritt.

2. Jene Hypothese bot keine ungezwungene Erklärung für die grossen Unterschiede in der Empfindlichkeit der verschiedenen Metalle wie Silber und Blei bezüglich des Eintritts der Depression.

3. Die Annahme, dass bei den Versuchen mit Silber im Verlauf von nicht ganz einer Minute bei der Elektrolyse aus der Platinanode so viel Platin aufgelöst und auf der Kathode niedergeschlagen werde, dass diese nunmehr als Platinkathode zu betrachten sei, musste auf die allergrössten Bedenken stossen.

Ausserdem machte zur Zeit der Abfassung der genannten Abhandlung die Tatsache, dass stark präparierte Bleielektroden vielfach auch bei Ausschluss der Anodenflüssigkeit von vornherein die gleichen Werte des Kathodenpotentials zeigten, wie sie bei der spontanen Depression an Bleikathoden beobachtet wurden, die Annahme, dass letztere wesentlich auf einer Platinwirkung beruhen, im höchsten Masse unwahrscheinlich. Wie aber unten besprochen werden wird, haben uns neue Versuche gezeigt, dass sich jene Tatsache ganz wohl mit der genannten Hypothese vereinigen lässt. Endlich stand der Annahme von Platin als Depressionserreger die Tatsache entgegen, dass bei den frühern Versuchen an Bleikathoden niemals eine Erholung ihrer Reduktionswirkung beobachtet worden war, selbst wenn dieser Platinzusatz nahe an der Grenze lag, unterhalb derer das Platin überhaupt keine Wirkung mehr hatte [1].

---

[1]) Diese Zeitschr. **34**, 212 (1900).



Nach den Resultaten der Arbeit von Tafel und Naumann[1]) über den Zusammenhang zwischen Reduktionswirkung und Kathodenpotential kann es keinem Zweifel unterliegen, dass bei den damaligen Versuchen durch den Platinzusatz eine Erniedrigung des Kathodenpotentials statthatte, welche während der Beobachtungsdauer nicht wieder vollkommen aufgehoben wurde. Wir haben nun weitere Versuche über diesen Punkt angestellt, welche ergeben, dass der negative Ausfall der frühern Versuche darauf zurückzuführen ist, dass einerseits zu grosse Platinmengen angewendet, anderseits die Beobachtungszeit zu kurz gewählt war. Wird beides richtig abgemessen, so können nicht nur an Kadmium und Silber, sondern auch an Blei, durch willkürlichen Platinzusatz ganz ähnliche Bilder des zeitlichen Potentialverlaufs gewonnen werden, wie sie die spontane Depression und ihre Aufhebung durch Polarisation unter Ausschluss der Anodenflüssigkeit bieten. Die Empfindlichkeit von Blei, Kadmium und Silber gegen Platinzusätze ist eine sehr verschiedene, am kleinsten bei blankem Blei, etwa dreimal so gross am Kadmium und etwa 200 mal so gross am Silber. Diese Reihenfolge entspricht vollkommen den frühern Beobachtungen bei der spontanen Depression ohne Trennung von Kathoden- und Anodenraum. Ferner ist es uns gelungen, durch die Farbenreaktion mit Jodkalium, sowohl in einer lange Zeit mittels Platinanode bei den von uns gewöhnlich verwendeten Stromdichten elektrolysierten Anodenschwefelsäure, als auch — und zwar mit grösserer Sicherheit — in einer lange Zeit einer Platinanode gegenüber ohne poröse Zelle kathodisch polarisierten Silberkathode Spuren von Platin direkt nachzuweisen.

Und endlich fanden wir, dass eine lange Zeit mit einer Bleianode polarisierte Anodenflüssigkeit an einer Kadmiumkathode die typische Depressionserscheinung nicht hervorzurufen vermag. Damit sind sämtliche Bedenken gegen die Annahme einer Rolle des Platins bei der spontanen Depression des Kathodenpotentials überhaupt beseitigt. Dagegen bleiben die oben unter 1. und 2. genannten Einwände gegen die Annahme, dass die Depressionspotentiale eigentliche Platinpotentiale seien, auch nach unsern neuen Versuchen bestehen.

Allerdings haben uns diese Versuche bestätigt, dass an Silber durch ganz ungemein geringe Mengen absichtlich dem Elektrolyten zugesetzten Platins die Depressionserscheinung hervorgerufen wird. Aber unter anderm gerade die Kleinheit der hierzu ausreichenden Menge (0·0001 mg Platin) bei 10 qcm Kathodenfläche ist unseres Erachtens mit jener ein-

[1]) Diese Zeitschr. **50**, **713** (1905).

fachsten Annahme unverträglich. Wir sehen uns zu der folgenden, etwas komplizierteren Hypothese gezwungen, welche unsere sämtlichen Beobachtungen zu umfassen vermag: Die Depressionswerte des Kathodenpotentials haben ihre Ursache in einer chemischen Veränderung der Kathodenoberfläche, welche für gewöhnlich durch den Kathodenvorgang hintangehalten, oder wenn sie aus irgend einem Grund eingetreten ist, rapide wieder aufgehoben wird. Bei manchen Metallen hat Platin auf diese chemische Veränderung der Kathodenoberfläche einen starken katalytischen Einfluss, so dass letztere schon bei minimalster Platinmenge unter Umständen über den Kathodenvorgang obsiegen kann.

Diese Hypothese wird durch folgende spezielle Beobachtungen gestützt: 1. An einer rauhen Bleikathode bleibt nach Zusatz von an der Grenze der Wirksamkeit liegenden Platinmengen in den Kathodenraum die erwartete Depression längere Zeit hindurch aus. Sie tritt aber sofort und sprunghaft ein, wenn für einen Moment der Strom geöffnet wird. 2. Wenn eine Kadmium- oder Bleikathode mit hohem Kathodenpotential zehn Minuten lang in eine verdünnte Schwefelsäure getaucht wird, welche genügende Mengen Platin enthält, so bedeckt sich die Kathode mit Gasbläschen und zeigt nach dem Abspülen mit Wasser, Alkohol und Äther einen Depressionswert.

Ist die Platinmenge unterhalb einer gewissen Grenze oder wird in platinfreie Schwefelsäure getaucht, so bleibt sowohl die Bläschenbildung als auch die typische Depressionserscheinung aus.

An Kadmium zeigte sich dabei eine leichte und unter der Wirkung kathodischer Polarisation rasch vorübergehende Erniedrigung des Kathodenpotentials. Eine kräftigere, aber ebenfalls rasch verschwindende Depression fanden wir, als die Schwefelsäure durch einen Sauerstoffstrom oder durch Rühren an der Luft in lebhafter Bewegung gehalten wurde. Ein Wasserstoffstrom hatte nicht den gleichen Effekt.

An Blei scheint eine chemische Veränderung der Kathode durch den Elektrolyten — im Gegensatz zu dem früher Vermuteten — überhaupt nur in Gegenwart von Platin einzutreten, und zwar sind auch dann kompakte Bleikathoden wesentlich weniger empfindlich als Kadmiumkathoden. Dagegen wächst diese Empfindlichkeit gegen Platin mit der „Präparierung“ der Bleikathoden an. Wenn eine kompakte Bleikathodenoberfläche durch Eintauchen in platinhaltige Schwefelsäure in den Depressionszustand übergeführt wird, so erholt sie sich bei kathodischer Polarisation unter Ausschluss der Anodenflüssigkeit je nach der

Menge des Platins in kürzerer oder längerer Zeit. Wird eine solche Elektrode, welche den Depressionswert längere Zeit beibehalten hat, nach eingetretener Elevation präpariert, so zeigt sie wieder einen Depressionswert, während nach unsern Versuchen frischgegossene Bleielektroden aus reinem Blei auch nach der Präparierung regelmässig einen Elevationswert aufweisen.

Diese Beobachtungen zeigen, 1. dass das Platin bei seiner depressionserregenden Wirkung auf dem Blei niedergeschlagen wird; 2. dass der Kathodenvorgang dieses niedergeschlagene Platin in einen Zustand überzuführen vermag, in welchem es seine katalytische Wirkung nicht mehr besitzt; 3. dass die „Präparierung" das Platin aus diesem Zustand wieder in den aktiven überführt.

Es kann also zweifellos eine Bleielektrode im Laufe mehrerer Versuche kleine Platinmengen aufnehmen, ohne dass es zur Depressionserscheinung kommt, sie gewissermassen „latent" machen. Die schädigende Wirkung dieser akkumulierten Platinmengen kommt aber zum Vorschein, sobald die Elektrode präpariert wird. Damit sind die früher erwähnten einzelnen Befunde mit präparierten Elektroden[1]) ohne jede Schwierigkeit zu erklären. Zugleich bieten aber diese Resultate eine Erklärung für die Verschiedenheit der Potentialwerte, welche eine und dieselbe Kathode nach jedesmaligem Abreiben der Oberfläche mit Sand ergeben hat. Dass diese an Blei konstatierten Befunde auch auf das Kadmium übertragen werden müssen, erscheint uns zweifellos und findet eine Bestätigung in der frühern Beobachtung, „dass eine und dieselbe Kadmiumelektrode bei längerer Verwendung zu den verschiedensten Versuchen im grossen und ganzen labiler wurde[2])."

Wenn aber diese beiden Erscheinungen mit einer Platinwirkung zusammenhängen, so dürfen für die Beurteilung des Kathodenpotentials an reinem Blei, sowie an Kadmium nur die für eine und dieselbe Stromdichte gefundenen höchsten Werte berücksichtigt werden. Geschieht dies unter Berücksichtigung unserer neuen Versuche, so ergibt sich bei 0·1 Amp. qcm Stromdichte für:

Blei rauh	= 1·97 — 1·98
Kadmium	= 1·94 — 1·95

und zwar verschwindet dann der früher schon als gering erwiesene Unterschied zwischen blankem und präpariertem Blei fast vollständig.

Eine endgültige Feststellung der Kathodenpotentiale an absolut reinen Metallen unter völlig sicherm Ausschluss von Platin müsste mit

[1]) Diese Zeitschr. **50**, 698 (1905).

[2]) Diese Zeitschr. **50**, 685 (1905).



weit grössern Hilfsmitteln unternommen werden, als sie uns jetzt zu Gebote stehen. Es ist ja selbstverständlich, dass das Zwischenschalten einer porösen Zelle allein wohl den Platinzutritt zur Kathode verzögern und erschweren, aber nicht ausschliessen wird. Darauf mag unter anderm die Tatsache zurückgeführt werden, dass an dem gegen die Platinwirkung so eminent empfindlichen Silber die Potentialbestimmungen auch in der Zelle von Fall zu Fall sehr verschieden ausfallen, so dass der Wert in der Tabelle am Schlusse der Abhandlung über Polarisation mit einem Fragezeichen versehen werden musste. In der Tat ergeben unsere neuen Versuche, dass das zeitliche Polarisationsmaximum für reines Silber sicher höher zu setzen ist, als damals angegeben, ohne dass wir eine sichere Gewähr haben, dass unser höchstbeobachteter Wert 1·755 der definitiv richtige sei. Dagegen liegt keinerlei Grund vor anzunehmen, dass die übrigen Werte der früher gegebenen Tabelle mit wesentlichen Fehlern behaftet seien.

Immerhin mag es nicht überflüssig sein, die eminente Gefahr besonders hervorzuheben, welche nach unsern Befunden bei allen Arbeiten auf dem Polarisationsgebiet aus der Verwendung von Platinanoden erwachsen muss, und welche einerseits mit der anodischen Stromdichte, anderseits mit der Kleinheit der Kathoden wachsen wird.

Oben wurde mehrfach von einer typischen Depressionserscheinung gesprochen. Es ist aber fast selbstverständlich, dass ein grösserer Platinzusatz in den Kathodenraum eine „Platinierung“ jeder Kathode zur Folge hat, und die eigentliche Depressionserscheinung lässt sich daher in vielen Fällen von der Potentialerniedrigung durch Platinierung nicht trennen. Unsere Versuche an Kadmium beweisen jedoch, dass unter Umständen noch bis zu recht grossen Platinmengen im wesentlichen nur die typische Depressionserscheinung statthat.

Im Anschluss an die Versuche mit Platin haben wir die Frage verfolgt, ob und inwieweit dem Gold eine ähnliche Wirkung zukomme. Unsere Versuche lassen die Deutung zu, dass eine solche Wirkung des Goldes, wenn auch ungleich weniger intensiv, statthat. In diesem wesentlichen Intensitätsunterschied darf ein weiterer Beweis für die oben gegebene Erklärung der Rolle des Platins bei der spontanen Depression erblickt werden. Wir haben uns überzeugt, dass eine sorgfältig mit Goldschwamm überzogene Goldelektrode, ähnlich einer platinierten, ein sehr niederes Potential hat (1·03 Volt bei 0·1 Amp. qcm). Würde also die Depression durch ein einfaches Überziehen der Kathode mit Platin hervorgerufen, so wäre nicht einzusehen, warum Gold die Wirkung nicht in annähernd gleichem Grade zeigen sollte.

Zur Beantwortung der Frage nach der nähern Natur jener chemischen Veränderung der Kathodenoberfläche bei Gegenwart von Platin geben unsere Versuche keinen sichern Anhaltspunkt. Man kann an die Bildung eines Oxyds oder Sulfats durch Reaktion mit dem Elektrolyten denken, welche von Platin katalytisch beschleunigt werde. Oder aber es mag sich um die Zerstörung von Wasserstoffverbindungen handeln, welchen dann die Elevationspotentiale zuzuschreiben wären. Für die letztere Auslegung, nach welcher die Wirkung des Platins nicht in einer Beschleunigung, sondern in der Vernichtung einer ohne dasselbe verlaufenden Veränderung der Kathodenoberfläche bestehen würde, spricht der oben erwähnte Umstand, dass an Kadmium eine Umspülung mit Sauerstoff einen ähnlichen Erfolg hat, wie das Vorhandensein von Platin im Elektrolyten.

Auch die an sich interessante Frage, welcher Art der oben erwähnte Zustand des Platins sei, das von einer Bleielektrode aufgenommen, aber nicht mehr aktiv ist, kann zunächst nur mit einer Hypothese beantwortet werden. Wir halten dafür, dass es sich um eine Diffusion des oberflächlich niedergeschlagenen Platins unter der Wirkung des Stroms in das Innere der Kathodenmasse hinein handle, durch welche die Konzentration des Platins in der äussersten Oberflächenschicht unter die Grenze der Wirksamkeit herabgedrückt werde. Für eine solche Annahme spricht der Umstand, dass das „latente“ Platin durch Abreiben der Oberfläche mit Watte in den unten beschriebenen Versuchen (IV, 2) nicht entfernt wurde, sowie die schon früher[1]) hervorgehobene Schwierigkeit, eine einmal mit Platin verseuchte Kathode durch Abreiben der Oberfläche wieder in den normalen Zustand zu bringen.

Bei den im nachstehenden beschriebenen Experimenten sind die gleichen Untersuchungsmethoden und die gleichen Vorsichtsmassregeln bezüglich der Reinheit der Apparate und Reagenzien angewendet worden, wie in der eingangs zitierten Abhandlung.

Wir schliessen die Belege in folgenden Hauptabschnitten an:

I. Nachweis, dass bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure mit Gleichstrom aus einer Platinanode Platin in Lösung geht.

II. Willkürliche Erzeugung der Depression an Kadmiumkathoden.

III. Willkürliche Erzeugung der Depression an Blei.

IV. Ansammlung von Platin in Bleikathoden.

V. Willkürliche Erzeugung der Depression an Silber.

VI. Wirkung des Goldes.

---

[1]) Diese Zeitschr. **34**, 212 (1900) und Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2215 (1900).

I. Nachweis, dass bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure mit Gleichstrom aus einer Platinanode Platin in Lösung geht.

1. Allgemeines Verhalten der Anodenflüssigkeit.

a. Eine Anodenflüssigkeit, welche durch langes Polarisieren von verdünnter Schwefelsäure in der früher geschilderten Weise[1]) hergestellt war, rief an einer zur Depression disponierten Kadmiumelektrode (vgl. loc. cit.) die Depression hervor, nachdem sie zur Hälfte aus Glaskolben abdestilliert und mit reinem Wasser wieder auf die ursprüngliche Konzentration gebracht worden war. Das Destillat erzeugte dagegen die Depression nicht (zwei Versuche).

b. Aus 300 ccm solcher Anodenflüssigkeit, welche 15 Stunden elektrolysiert war, wurde mit heisser Barytlösung der Hauptteil der Schwefelsäure und mit heisser Chlorbaryumlösung der Rest derselben ausgefüllt. Die chlorwasserstoffhaltige Lösung wurde durch Abdestillieren im Vakuum zur Trockene gebracht. Es blieb ein geringfügiger Rückstand, welcher etwas Eisen und in der Hauptsache Calciumsulfat, also Verunreinigungen der Füllungsmittel enthielt. Wurde derselbe mit 40—50 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure aufgeschüttelt, so rief in vier Fällen die Flüssigkeit die Depression einer Kadmiumelektrode hervor. In drei von weitern vier Versuchen, bei welchen der Trockenrückstand kräftig erhitzt worden war, trat ebenfalls Depression ein. Kontrollversuche mit nichtelektrolysierter Säure ergaben einen ganz ähnlichen Rückstand, der aber in zwei Versuchen keine Depression erzeugte.

2. Chemischer Nachweis des Platins.

Für den Nachweis so minimaler Platinmengen, wie sie bei diesen Untersuchungen eine Rolle spielen, steht unsers Wissens nur eine Reaktion zur Verfügung, nämlich die Bildung von Platinjodid bei Zusatz von Jodkalium zu einer Platinlösung, wobei in konzentriertern Lösungen ein brauner Niederschlag, in sehr verdünnten eine charakteristische Bräunlichrosafärbung entsteht, welche noch sehr deutlich hervortritt, wenn man 1 ccm einer Lösung, die 0·01 mg Platin als Platinchlorwasserstoff enthält, mit 1 ccm 10 %iger Jodkaliumlösung versetzt. Bei Gegenwart von Schwefelsäure ist diese Reaktion nur kurze Zeit rein zu erkennen, weil sich sehr rasch Jod bildet, welches die Nuance ändert. Das gleiche tut ein Gehalt von Eisenchlorid sofort. In beiden Fällen kann man sich dadurch helfen, dass man der zu prüfenden

[1]) Diese Zeitschr. **50**, 682 (1905).



Flüssigkeit vor der Zugabe des Jodkaliums etwas Hydroxylaminchlorhydrat zugibt und einige Minuten in der Kälte stehen lässt. Dieses macht Eisenchlorid unschädlich und verzögert auch die Jodbildung durch Schwefelsäure stark, während es die Platinreaktion zwar nicht ganz unbeeinflusst lässt, aber in der Kälte doch nur wenig beeinträchtigt.

a. Platin in der Anodenflüssigkeit.

Nach 40stündiger Elektrolyse einer doppeltnormalen Schwefelsäure mit 0·007 Amp. qcm anodischer Stromdichte bei gewöhnlicher Temperatur unter Trennung von Platinkathode und Platinanode (grosser Tiegel) durch eine poröse Zelle liessen 5 ccm der Anodenflüssigkeit nach kurzem Kochen (zur Entfernung etwa vorhandenen Ozons) und Wiedererkalten auf Zusatz von 1 ccm konzentrierter Hydroxylaminchlorhydratlösung und 1 ccm Jodkaliumlösung keine Platinreaktion erkennen. Eine solche trat aber auf, als die Säure 81 Stunden lang in gleicher Weise elektrolysiert worden war. Allerdings wurde sie sehr rasch durch auftretendes Jod gestört.

b. Platin in einer Silberkathode.

Eine wesentlich beständigere Platinreaktion erhielten wir bei folgendem Verfahren:

Unter Verwendung des früher[1]) beschriebenen Apparats wurde eine Kathode aus reinem Silber ohne Anwendung einer porösen Zelle 112 Stunden im Platintiegel als Anode mit einem Ampère polarisiert (doppeltnormale Schwefelsäure). Danach wurden die oberflächlichen Schichten der Silberkathode durch abwechselndes längeres Eintauchen in Königswasser und (nach sorgfältigem Abspülen mit Wasser) in Ammoniaklösung aufgelöst. Die ammoniakalische Flüssigkeit wurde verdampft und der Rückstand nach gelindem Erhitzen ebenfalls mit Königswasser ausgezogen. Die Königswasserauszüge wurden vereinigt zur Trockene verdampft, der Rückstand mit schwacher Salzsäure ausgezogen, die Lösung von Chlorsilber filtriert und wieder zur Trockene gebracht. Der sehr geringfügige Rückstand war von Spuren Eisenchlorids gelb gefärbt. Er wurde mit Wasser und einem Tropfen verdünnter Salzsäure auf 2 ccm gebracht. 1 ccm dieser Lösung gab mit 1 ccm Jodkaliumlösung die gleiche Färbung, welche eine Lösung von 0·02 mg Platin als Platinchlorwasserstoff in 1 ccm Wasser lieferte, dem eine Spur Eisenchlorid zugesetzt war. Als der zweite ccm der Lösung mit einigen Tropfen konzentrierter Hydroxylaminchlorhydratlösung und nach einigen

[1]) Loc. cit. 657, Fig. 1.

Minuten mit 1 ccm Jodkalium versetzt wurde, trat die Platinreaktion zwar schwächer, aber mit der unverkennbar richtigen Farbennuance auf.

Zur Kontrolle wurde die Silberelektrode nach mechanischer Entfernung der Oberflächenschicht ohne vorausgehende Polarisation nochmals in gleicher Weise behandelt. Der Abdampfrückstand ergab dann keine Andeutung einer Platinreaktion.

Es ist also festgestellt, dass durch die Elektrolyse Platin von der Anode in chemisch nachweisbaren Mengen zur Kathode hinübergeführt worden ist.

II. Willkürliche Erzeugung der Depression an Kadmiumkathoden.

1. Durch Platinzusatz während der Elektrolyse.

Schon früher (loc. cit. S. 684) wurde mitgeteilt, dass wir an einer frisch abgeriebenen Kadmiumkathode durch Zusatz von sehr kleinen Mengen Platinchlorid in den Kathodenraum während der Elektrolyse eine Depression des Kathodenpotentials hervorrufen konnten, welche der spontan eintretenden ganz analog verlief und bei längerer Polarisation unter Ausschluss der Anodenflüssigkeit wieder verschwand. Wir haben diese Versuche in dem loc. cit. Seite 658 Fig. 1 beschriebenen Apparat unter direkter Messung des Kathodenpotentials[1]) unter verschiedenen Bedingungen wiederholt, um ein Mass für die Empfindlichkeit des Kadmiums gegen Platin zu gewinnen.

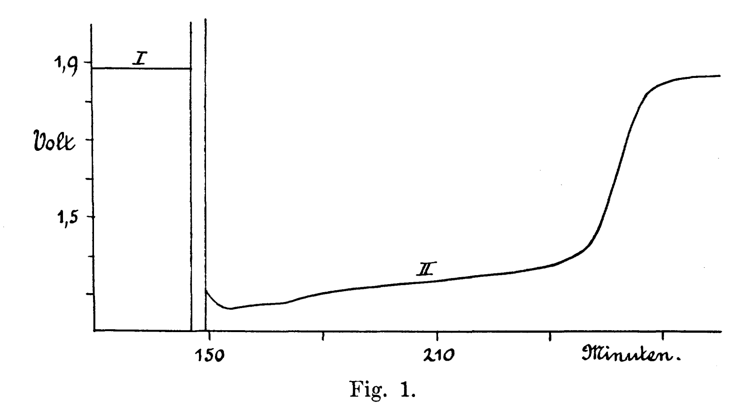


Fig. 1.

Bei einem Teil der Versuche (Tabelle 1) war in der loc. cit. Seite 676 beschriebenen Weise eine poröse Zelle in den Platintiegel eingesetzt, welche 40 ccm Kathodenflüssigkeit enthielt. Die Elektrolyse wurde mit

[1]) Vgl. loc. cit. 661.



reiner doppeltnormaler Schwefelsäure t Minuten durchgeführt und das Kathodenpotential ε bestimmt. Dann wurde die Kathode herausgehoben, mit Wasser, Alkohol und Äther abgespült und nach Ersatz des Zelleninhalts durch die gleiche Menge doppeltnormaler Schwefelsäure, welche Pt mg Platin als Platinchlorwasserstoff enthielt, wieder eingesetzt. Alsbald wurde dann das Kathodenpotential abgelesen und weiterhin in kleinen Zwischenräumen bestimmt.

Die Fig. 1 zeigt in I den letzten Teil des Verlaufs des Versuchs Nr. 14 vor und in II den Verlauf nach der Zugabe von 0·075 mg Platin. Tabelle 1 gibt für die sämtlichen derartigen Versuche unter ε_1 den ersten nach Zusatz des Platins abgelesenen und unter ε_2 den tiefsten abgelesenen Potentialwert, unter T_2 die Zeit zwischen der Ablesung von ε_1 und ε_2 und endlich unter T die ungefähre Dauer der Depression (bis zur völligen Erholung) in Minuten.

Tabelle 1.

Nr.	Pt (mg)	ε	t	ε_1	ε_2	T_2	T
1	0·001	1·875	215	1·868	—	—	0
2	0·001	1·933	15	1·565	1·565	—	3
3	0·001	1·902	15	1·902	1·902	—	0
4	0·002	1·924	24	1·831	1·831	—	?
5	0·003	1·928	25	1·812	1·812	—	6
6	0·004	1·940	22	1·342	1·342	—	28
7	0·005	1·920	10	1·362	1·345	1	65
8	0·007	1·918	17	1·905	1·905	—	0
9	0·008	1·932	25	1·355	1·355	—	32
10	0·017	1·910	17	1·482	1·340	8	110
11	0·018	1·968	9	1·360	1·330	12	166
12	0·039	1·920	15	1·320	1·320	$3^1/_2$	135
13	0·075	1·880	167	1·332	1·278	$4^1/_2$	215
14	0·075	1·803	182	1·355	1·340	?	80
15	0·075	1·880	145	1·300	1·262	5	121
16	0·075	1·910	6	1·340	1·306	$5^1/_2$	70

Es ergibt sich also, dass mit einer Ausnahme Depression eingetreten ist, sobald die Platinmenge mindestens 0·004 mg, also etwa 0·01 mg pro 100 ccm Anodenflüssigkeit betrug. Die geringfügige, rasch vorübergehende Depression in Nr. 2, sowie der Nichteintritt der Depression bei Nr. 8 muss wohl Versuchsfehlern zuzuschreiben sein.

Im hohen Masse auffallend ist an der Tabelle, dass eine Steigerung der Platinmenge auf fast das 20fache nur einen recht geringen Einfluss auf die Potentialwerte hat.

Gleiches zeigt eine Versuchsserie, welche mit noch grössern Platinmengen angestellt, bei der aber die poröse Zelle weggelassen wurde,

weil sich sonst das Platin unregelmässig auf der Kathode abschied. Bei diesen Versuchen wurde das Platin durch Vertauschung eines Teils des Elektrolyten, dessen Gesamtmenge 150 ccm betrug, mit platinhaltiger Schwefelsäure bewerkstelligt. Das Platin bildete dann einen gleichmässigen grauen Überzug über die Kathode.

Tabelle 2.

Nr.	Pt (mg)	ε	t	ε_2	T_2	ε_3
1	1	1·892	20	1·230	43	1·291
2	1·5	1·901	13	1·228	16	1·298
3	1·75	1·928	15	1·228	19	1·305
4	3	1·945	15	1·185	24	1·315
5	5	1·915	15	1·178	4	1·281

Also auch bei Anwendung von 5 mg Platin oder etwa 3·3 mg des (330 fachen der Grenzmenge) pro 100 ccm die Kathode bespülenden Elektrolyten war das tiefste Kathodenpotential nur um etwa 0·12 Volt tiefer, als es dem „Depressionswert" von Kadmiumkathoden zukommt.

Aber noch merkwürdiger ist, dass auch diese Werte sich trotz der grossen, deutlich sichtbaren Mengen abgeschiedenen Platins wieder heben und sich dann stundenlang bei etwa 1·30 Volt ($\pm$ 0·02) konstant halten.

Dies zeigt eklatant Fig. 2, welche den Potentialverlauf von Nr. 4 wiedergibt. Nach $5^1/_2$ stündiger Polarisation war $\varepsilon = 1{\cdot}310$. Die Werte, auf welche sich das Potential bei den einzelnen Versuchen der Tabelle 2 wieder erhoben hat, sind ihr unter ε_3 beigefügt.

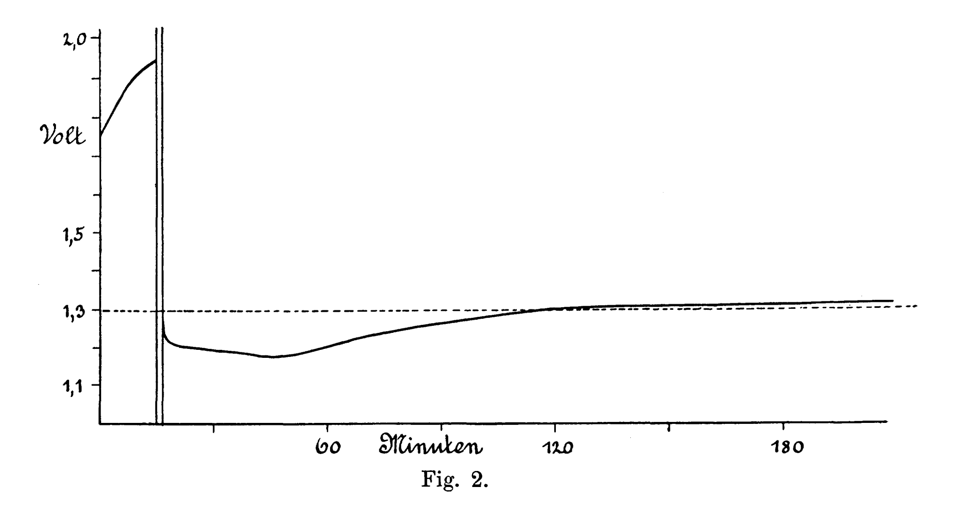


Fig. 2.

Aus diesen Versuchen muss man schliessen, dass unter Umständen auch noch deutlich sichtbare Mengen Platinschwamm nur durch katalytischen Einfluss auf die Elektrodenoberfläche auf das Potential einwirken, also an der Stromleitung überhaupt nicht oder (z. B. zu Beginn der Versuche) nur in untergeordnetem Masse teilnehmen. Dies gibt eine neue Erklärung dafür, dass die früher angestellten Versuche die Überspannung durch Niederschlagen von Platin während der Elektrolyse zu bestimmen, bei manchen Metallen missglückt sind[1].

2. Depression durch Platin ohne Elektrolyse.

Die Versuche wurden in der Art ausgeführt, dass eine Kadmiumelektrode der früher beschriebenen Form zunächst einige Zeit mit 0·1 Amp. qcm polarisiert, dann im Platinbad (doppeltnormalschwefelsauer) behandelt, endlich mit Wasser, Alkohol und Äther abgespült und bei 0·1 Amp. qcm wieder auf ihr Potential untersucht wurde.

a. Bei einer Versuchsserie wurde die Kathode ohne Bewegung der Flüssigkeit zehn Minuten lang etwas tiefer in das Bad eingetaucht, als sie bei der Potentialbestimmung eintauchte. Enthielt das Platinbad 0·067 mg Platin in 100 ccm, so trat in zwei fast identisch verlaufenden Versuchen Depression auf 1·38 Volt, darauf aber rasche Erholung ein. Fig. 3, I und II, zeigt den Potentialverlauf bei dem einen Versuch vor und nach der Badbehandlung. Bei 0·027 mg Platin in 100 ccm wurde das Kathodenpotential nur auf 1·602 Volt herabgedrückt und erhob sich innerhalb sieben Minuten wieder auf die normale Höhe.

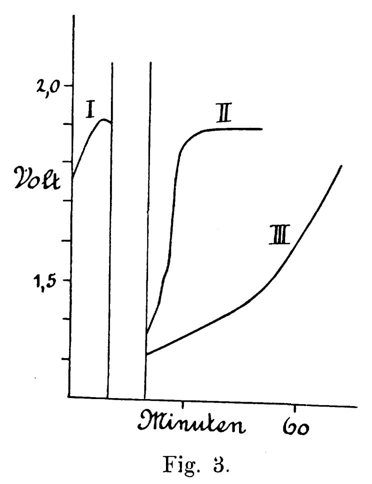


Fig. 3.

Bei den Versuchen mit 0·067 mg Platin fiel auf, dass die Kathode sich im Bade langsam mit Gasbläschen überzog, was bei 0·027 mg nicht mehr beobachtet wurde.

b. Bei einer zweiten Versuchsserie wurde das Bad (200 ccm 2-norm. Schwefelsäure) durch einen Rührer in lebhafte Bewegung versetzt.

Die Tabelle 3 Nr. 1—4 gibt die Resultate für verschiedene Platinmengen. ε bedeutet das Potential vor der Badbehandlung, T die Dauer der letztern in Minuten, ε_1 den erstbeobachteten Potentialwert nach der-

[1] Vgl. Diese Zeitschr. **50,** 656 (1905).

selben. In allen Fällen trat rasche Erholung aus der Depression ein. Den genauern Verlauf von Nr. 4 nach dem Bade zeigt Fig. 3 III. Der Verlauf vor dem Bade entsprach auch hier fast genau der Kurve 3 I.

Auch bei diesen Versuchen hatten die vorher blanken Elektroden nach dem Bade ein mattes Aussehen.

c. Wenn die Bewegung des Bades unter Abschluss der Luft durch einen kräftigen Wasserstoffstrom geschah, so wurden die Zahlen Nr. 5—10 der Tabelle 3 beobachtet. Unter T ist die Dauer der Badbehandlung in Minuten beigesetzt.

Tabelle 3.

Nr.	*Pt* (mg)	ε	ε_1	T	
1	0·00015	1 970	1·525	10	Rührer (Luft)
2	0·0015	1·907	1·432	„	
3	0·005	1·923	1·380	„	
4	0·04	1·935	1·303	„	
5	0·001	1·920	1·720	15	Wasserstoff
6	0·001	1·932	1·600	„	
7	0·001	1·918	1·492	„	
8	0·004	1·913	1·380	10	
9	0·02	1·919	1·325	„	
10	0·04	1·912	1·315	„	

Der genauere Verlauf von Nr. 9 stimmte fast genau mit dem von Nr. 4 (Fig. 3 II) überein. Lassen also die Zahlen der Tabelle für die Versuche mit sehr wenig Platin deutlich einen Einfluss des Luftsauerstoffs erkennen, so ist doch auch ein sehr starker Einfluss des Rührens an sich — wenigstens auf die Stabilität des Depressionszustands — zu konstatieren, wenn man die Kurven II und III der Fig. 3 vergleicht.

3. Depression an Kadmium ohne Platin.

Der Einfluss eines Sauerstoffgehalts im Bade auf die Kadmiumkathode macht sich auch noch geltend, wenn überhaupt Platin vorhanden ist.

a. Kurve I von Fig. 4 zeigt den Potentialverlauf, als die Kathode in gleicher Weise, wie unter 2 b. beschrieben, aber in platinfreier Schwefelsäure gebadet worden war. Kurve II gibt den Verlauf einer frisch abgeriebenen Kadmiumelektrode. Wenn die Flüssigkeit nicht bewegt wurde, so änderte zehn Minuten langes Eintauchen in Schwefelsäure an den Anfangspotentialen nichts Wesentliches. Die Tabelle 4 enthält in analoger Anordnung unter Nr. 1—5 sämtliche derart angestellte Versuche. Die Figur entspricht Nr. 2. T bedeutet die Baddauer.

b. Nr. 6—8 der Tabelle 4 gibt die Resultate von Versuchen, bei

welchen das Bad durch einen kräftigen Sauerstoffstrom in Bewegung gesetzt wurde.

Tabelle 4.

Nr.	ε	ε_1	T
1	1·907	1·492	10
2	1·890	1·560	10
3	1·967	1·510	15
4	1·932	1·540	23
5	1·924	1·651	1
6	1·872	1·501	20
7	1·935	1·610	10
8	1·916	1·587	120
9	1·913	1·730	20
10	1·927	1·800	10
11	1·905	1·720	10
12	1·920	1·720	10

Den genauern Verlauf von Nr. 6 gibt Fig. 4 II und III vor und nach der Badbehandlung. Nr. 8 zeigt, dass eine Verlängerung der Sauerstoffbehandlung über etwa 15 Minuten keine wesentliche Änderung der Polarisationsverhältnisse hervorruft. Aber der Vergleich von Kurve I und III anderseits beweist, dass durch eine Verstärkung der Behandlung mit Sauerstoff doch eine wesentliche Erhöhung der Stabilität der Depression hervorgerufen wird.

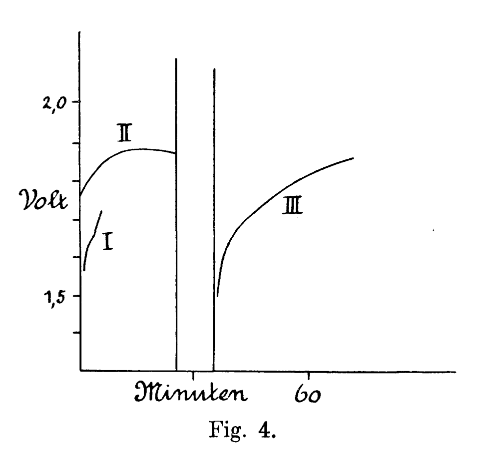


Fig. 4.

c. Die Versuche 9—12 der Tabelle 3 sind unter Bewegung des Bads durch einen Wasserstoffstrom angestellt. Die erstbeobachteten Potentialwerte nach dem Bade weichen nur wenig von denen ab, welche an frisch abgeriebenen Kadmiumkathoden bei derselben Art des Verfahrens beobachtet worden sind. Zehn Versuche an letztern ergeben im Mittel 1·785. Es deutet dies darauf, dass auch diese letztern Werte einer Sauerstoffwirkung auf die Kathode zuzuschreiben seien, welche bei den Versuchen 9, 11 und 12 der Tabelle deshalb etwas stärker ausfallen mochte, weil die Kathode nach dem Herausnehmen aus dem Bade kurze Zeit feucht der Luft ausgesetzt war.

III. Willkürliche Erzeugung der Depression an Blei.

1. Durch Platinzusatz während der Elektrolyse.

Die Versuche wurden genau wie die unter I. 1. beschriebenen ausgeführt.

Tabelle 5 1—10 gibt die an rauhen Bleielektroden gefundenen Zahlen unter der gleichen Bezeichnung, wie Tabelle 1.

Tabelle 5.

Nr.	*Pt* (mg)	ε	*t*	ε_1	ε_2	T_2	*T*
1	0·006	1·868	175	1·820	—	—	—
2	0·01	1·970	17	1·982	—	—	0
3	0·01	1·968	9	1·960	—	—	0
4	0·015	1·947	9	1·980	1·320	s. unten	19
5	0·015	1·927	9	1·935	1·532	„	13
6	0·02	1·984	9	1·980	1·302	12	67
7	0·02	1·905	15	1·875	1·397	32	155
8	0·02	1·861	150	1·794	1·400	34	74
9	0·025	1·820	128	1·452	1·322	21	—
10	0·04	1·960	9	1·830	1·391	?	—

Die Empfindlichkeit der rauhen Bleikathode ist also eine wesentlich (etwa dreimal) kleinere als die der Kadmiumkathode. Das zeigt sich auch in dem zeitlichen Verlauf der Potentialänderung, welchen für Nr. 6 die Fig. 5 I darstellt.

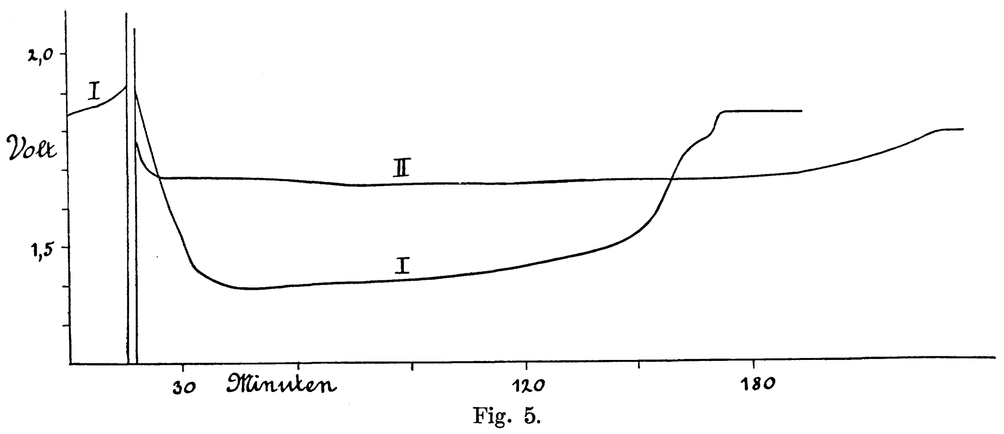


Fig. 5.

Bei den Versuchen Nr. 4 und 5 blieb die Depression auf Zusatz von 0·015 mg Platin 50, bzw. 100 Minuten lang aus und trat erst ein, als für einen Augenblick der Strom unterbrochen wurde[1]). Den Verlauf von Nr. 4 zeigt Fig. 6.

[1]) Wenn durch Polarisation in der Zelle Erholung aus der Depression eingetreten ist, hat Öffnen des Stroms niemals Rückfall in die Depression zur Folge.

Die Versuche mit präparierten Elektroden lassen sich nicht wohl in eine Tabelle vereinigen, weil ihre Empfindlichkeit im höchsten Masse von der Intensität der Präparierung abhängig ist. War die Elektrode zehn Minuten lang mit 0·025 Amp. qcm anodischer Stromdichte präpariert worden, so riefen sowohl 0·015 als 0·01 mg Platin in mehrern Fällen deutliche Depression hervor, also Mengen, die an der rauhen Elektrode nicht mit Sicherheit wirken. Aber der Verlauf eines Teils dieser Versuche zeigte doch, dass auch hier mit 0·01 mg die Grenze der Empfindlichkeit ungefähr erreicht war. In einem andern Fall, in dem 30 Minuten in gleicher Weise präpariert war, erzeugte 0·01 mg Platin eine vollkommen charakterisierte, 129 Minuten dauernde Depression, und als in zwei Versuchen die Präparierung in der früher bei den Kaffeïnreduktionsversuchen eingehaltenen Weise[1]) vorgenommen wurde, trat in beiden Fällen noch bei 0·004 mg Platin Depression ein, in einem Fall allerdings nur für kurze Zeit, im andern für 155 Minuten. Hier scheint also mit 0·004 mg die Grenze der Empfindlichkeit ungefähr erreicht zu sein. Das entspricht auch ungefähr der Grenze, welche früher für die Schädlichkeit des Platins auf die Kaffeïnreduktion[2]) an dergestalt präparierten Elektroden gefunden worden ist.

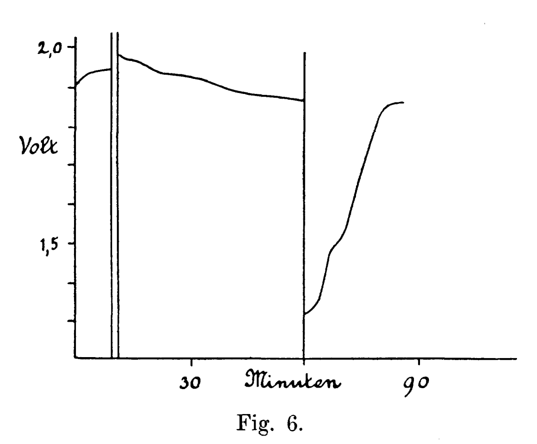


Fig. 6.

Die konstatierte verschiedene Empfindlichkeit rauher und präparierter Bleikathoden erklärt auch die von Tafel und Naumann hervorgehobene[3]) Diskrepanz zwischen jenen damaligen Befunden und spätern Versuchen über den Einfluss von Platin, welche an rauhen Kathoden ausgeführt worden sind.

2. Depression durch Platin ohne Elektrolyse.

Die Versuchsanordnung war die gleiche, wie unter II. 2. beschrieben. Die anfängliche Polarisation der Bleikathode wurde höchstens 15 Minu-

---

[1]) Vgl. Diese Zeitschr. **34,** 204 (1900).

[2]) Loc. cit. 213. (Dort sind die Zahlen auf 100 qcm Kathode berechnet, während bei uns 10 qcm zur Verwendung kommen.)

[3]) Diese Zeitschr. **50,** 943 Anmkg. [2]) (1905).

ten durchgeführt, um die Elektrode nicht zu sehr aufzulockern. Es wurden Versuche im ruhenden, durch Rührer und durch einen Sauerstoffstrom bewegten Bade ausgeführt.

a. Die Tabelle 6 enthält die sämtlichen Versuche an rauhen Elektroden, und zwar bedeuten: ε den letztabgelesenen Potentialwert vor, ε_1 den erstabgelesenen und damit auch den tiefsten Potentialwert nach dem Bad, ccm die Menge der Badflüssigkeit (2-norm. Schwefelsäure), T die Dauer der Depression.

Tabelle 6.

	Nr.	Pt (mg)	ccm	ε	ε_1	T
Ruhendes Bad	1	0·4	100	1·925	1·735	2
	2	0·5	„	1·953	1·545	18
	3	1	„	1·947	1·452	47
Rührer	4	0·02	200	1·892	1·860	—
	5	0·03	„	1·905	1·792	—
	6	0·04	„	1·907	1·652	7
	7	0·04	„	1·910	1·550	7
	8	0·066	„	1·932	1·551	8
	9	0·2	„	1·942	1·465	?
Sauerstoff	10	0·05	120	1·945	1·720	—
	11	0·05	„	1·905	1·810	—
	12	0·06	„	1·987	1·521	0·5
	13	0·06	„	1·940	1·578	2
	14	0·07	„	1·907	1·480	1·5
	15	0·07	„	1·961	1·542	3
	16	0·1	„	1·930	1·420	12

Auch hier zeigt sich also die Empfindlichkeit der rauhen Bleikathoden ganz allgemein wesentlich geringer als die der Kadmiumkathoden.

Bei den Versuchen Nr. 2 und 3 wurde im Bade an der Kathode eine schwache Gasbildung beobachtet, welche bei dem Versuch 1 fehlte.

Nr. 10 und 11 zeigen, dass Sauerstoff ohne Platin zum mindesten nur einen minimalen potentialerniedrigenden Einfluss auf die Bleikathode ausübt.

b. An präparierten Elektroden wurden nur Versuche dieser Art im Bade mit Sauerstoffstrom ausgeführt, und zwar sämtliche mit zehn Minuten Baddauer und zehn Minuten Präparierdauer bei 0·25 Amp. qcm. Die Resultate gibt Tabelle 7. T ist die Dauer der Depression in Minuten.

Bei den Versuchen 6, 7, 9 und 10 fiel das Potential nach der Ablesung von ε_1 zunächst noch einige Minuten, um dann erst zu steigen, und zwar wurden folgende tiefste Werte erreicht:

1·585 1·470 1·450 1·445

Tabelle 7.

Nr.	*Pt* (mg)	ε	ε_1	*T*
1	0·04	1·842	1·685	1
2	0·05	1·867	1·580	1·5
3	„	1·902	1·680	2
4	„	1·855	1·660	1·5
5	„	1·872	1·618	4
6	0·06	1·858	1·640	40
7	„	1·861	1·525	32
8	„	1·880	1·730	2
9	„	1·865	1·504	30
10	„	1·918	1·462	46
11	0·08	1·942	1·302	38
12	0·5	1·932	1·267	?

Aus dem Vergleich dieser Tabelle 7 mit dem entsprechenden Teil von Tabelle 6 ergibt sich wiederum eine wesentlich grössere Empfindlichkeit der präparierten Elektrode gegenüber der rauhen, die sich ganz auffallend in einer ungleich grössern Stabilität der Depression ausspricht.

IV. Ansammlung von Platin in Bleikathoden.

1. Bei der Behandlung von Bleielektroden im Platinbad wird auf ihnen Platin niedergeschlagen.

Eine jedesmal frisch abgeriebene und zehn Minuten mit 0·025 Amp. qcm präparierte Bleikathode wurde viermal hintereinander je zehn Minuten lang im gleichen Bade, welches in 120 ccm 2-norm. Schwefelsäure 0·08 mg Platin enthielt, unter Sauerstoffeinleiten behandelt. Das nach jeder Behandlung gefundene tiefste Potential und die Dauer der Depression waren:

1·302	1·592	1·600	1·711
40	15	5	2

Das Bad verliert also durch die Elektrode allmählich sein wirksames Prinzip, das Platin.

2. Das auf einer Bleikathode niedergeschlagene Platin bleibt bei der Erholung aus der Depression in derselben.

a. Eine frisch gegossene Bleielektrode wurde zur Prüfung auf Freiheit von Platin kurz präpariert und auf das Kathodenpotential untersucht, dasselbe stieg in wenigen Minuten auf die normale Höhe. Dann wurde die Präparierung wieder abgerieben und die rauhe Kathode zehn Minuten in ein Platinbad getaucht, das in 100 ccm normaler Schwefelsäure 1 mg Platin enthielt. Danach wurde in der Zelle mit 0·1 Amp. qcm polarisiert, bis die Depression aufgehoben war (1·920). Hierauf wurde

die Kathode abgespült und mit feuchter Watte abgerieben, dann wiederum 30 Minuten mit 0·03 Amp. qcm präpariert und wieder das Kathodenpotential bei 0·1 qcm untersucht. Den Verlauf zeigt Fig. 7.

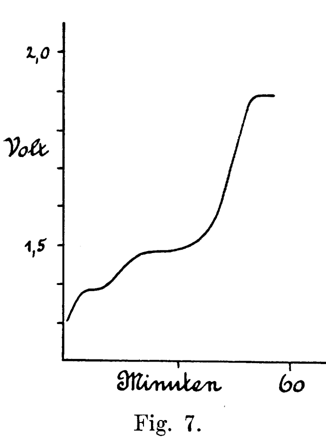


Fig. 7.

Es war also sehr kräftige Depression durch das Präparieren eingetreten. Das eigentümliche Hängenbleiben der Elevation wurde an präparierten Bleielektroden sehr häufig beobachtet, und zwar in solchen Fällen, wie dem eben beschriebenen, in denen eine stark präparierte Elektrode von vornherein Depressionswerte ergab, in besonders ausgesprochenem Masse. Als Grenzfälle dieser Art müssen die früher hervorgehobenen einzelnen Fälle gelten, in denen sich präparierte Elektroden überhaupt nicht aus dem Depressionszustand erholten[1]).

b. Der gleiche Versuch wurde zweimal wiederholt mit der Abänderung, dass die Depression nicht im Platinbad, sondern durch 15-stündiges Polarisieren ohne Trennung von Kathoden- und Anodenraum hervorgerufen[2]) wurde. Die Erholung durch Polarisation in der Zelle dauerte in beiden Fällen etwa eine Stunde. Nach der Präparierung (wie oben) war wieder Depression zu konstatieren (1·452, bzw. 1·320), welche 30, bzw. 70 Minuten zur Erholung brauchte.

Bei dem zweiten dieser Versuche wurde nun nochmals die Bleischwammschicht mit feuchter Watte abgerieben und wieder wie oben präpariert. Nochmals zeigte sich Depression auf 1·495, welche sich in 30 Minuten erholte (1·918).

c. Frisch gegossene Bleikathoden gaben in vier Fällen, in welchen 30 Minuten mit 0·03 Amp. qcm präpariert wurde, nach der Präparierung spätestens innerhalb einer Minute ausgesprochene Elevationswerte. Bei in dieser Arbeit mehrfach gebrauchten Bleikathoden konnten wir eine ähnlich rasche Elevation in 26 Fällen nicht beobachten, selbst, wenn nur 10 Minuten präpariert war. Sie hatten also alle im Laufe der Versuche kleine Mengen Platin verschluckt.

---

[1]) Vgl. Diese Zeitschr. **50**, 698 (1905).

[2]) Wann die Depression eintrat, wurde nicht konstatiert, weil die Polarisation über Nacht ausgeführt wurde.

V. Willkürliche Erzeugung der Depression an Silberkathoden.

Eine und dieselbe Kathode aus chemisch reinem Silber, welche auch zu den früher mitgeteilten Polarisationsversuchen gedient hatte, gab nach dem Abreiben mit Sand und Wasser und Trocknen mit Alkohol und Äther bei der Potentialbestimmung in der Zelle zumeist einen Anfangswert von etwa 1·5 Volt, dann sank meist das Potential noch einige Minuten, um darauf ganz langsam zu steigen. Zu den folgenden Versuchen wurde jedesmal längere Zeit polarisiert, so dass Potentiale über 1·6 Volt erreicht wurden.

1. Platinzusatz während der Elektrolyse.

a. Die Versuche 1—5 der Tabelle 8 wurden wie für Kadmium unter II. 1. beschrieben unter Vertauschung des ganzen Zellinhalts gegen platinhaltige Schwefelsäure angestellt. Bei Nr. 6—8 wurde das Platin mit 1 ccm 2-norm. Schwefelsäure ohne Unterbrechung des Stroms zugesetzt.

Die Bezeichnungen der Tabelle entsprechen denen von Tabelle 1.

Tabelle 8.

Nr.	*Pt* (mg)	ε	t	ε_1	ε_2	T_2
1	0·00001	1·620	110	1·542	1·523	2
2	0·0001	1·694	97	1·397	1·306	?
3	0·001	1·678	28	1·120	1·055	2
4	0·002	1·755	30	1·335	1·215	5
5	0·01	1·701	28	1·056	0·937	8
6	0·0001	1·707	122	1·645	1·328	35
7	0·0001	1·665	87	1·552	1·342	26
8	0·002	1·715	44	1·565	1·437	14
9	0	1·667	32	1·534	1·534	—

Die Dauer der Depression ist nicht aufgeführt, weil in keinem Falle, ausser 1. und 9., eine irgend in Betracht kommende Erholung nach dem Platinzusatz statthatte.

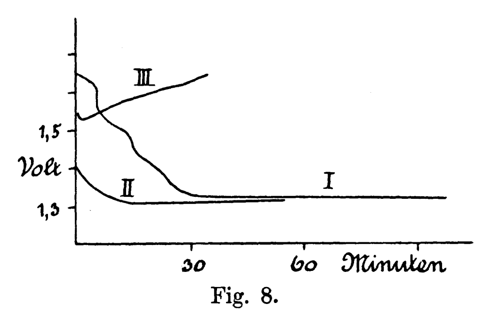


Fig. 8.

Der Verlauf der Depression ist durch Vertauschung der ganzen Kathodenflüssigkeit und Einführung der trockenen Kathode in den platinhaltigen Elektrolyten ein etwas anderer, als bei den Versuchen 6.—8. Diesen Unterschied verdeutlichen die Kurven Fig. 8, I und II, welche Nr. 2, bzw. 7 wie-

dergegeben. Kurve III der gleichen Figur entspricht Nr. 1. Der Vergleich von II und III zeigt, dass die Grenze der Empfindlichkeit gegen Platin hier zwischen 0·0001 und 0·00001 mg liegt. Die geringfügige Depression in Nr. 1 kann auf die Veränderung der Kathode an der Luft beim Auswechseln der Kathodenflüssigkeit geschoben werden; ein weiterer Versuch (Nr. 9), bei dem die Elektrode nur aus dem Elektrolyten genommen, mit Wasser, Alkohol und Äther abgespült und wieder eingesetzt wurde, ergab nämlich ein nicht wesentlich anderes Bild der Potentialerholung, und auch die frisch abgeriebene Silberelektrode zeigte häufig ganz ähnliche Bilder des anfänglichen Potentialverlaufs.

2. Depression ohne Elektrolyse.

a. Durch Platin. Es wurden ausschliesslich Versuche in einem Platinbade angestellt, das durch einen kräftigen Sauerstoffstrom umgerührt wurde. Die Dauer des Bades betrug 10 Minuten. Das Verfahren war das gleiche, wie für Kadmium unter II. 2 beschrieben. Im Gegensatz zu den Versuchen der zuletzt beschriebenen Serie wurde hier der niedrigste Potentialwert im ersten Moment der Polarisation oder höchstens einige Minuten später beobachtet, und es begann dann alsbald der Anstieg. Die Versuche sind in Tabelle 9 unter 1—4 aufgenommen.

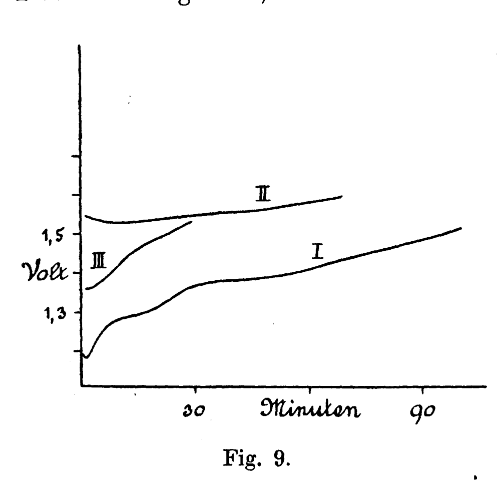


Fig. 9.

Fig. 9 zeigt den Verlauf von Nr. 3 in I, von Nr. 1 in II.

Die Grenze der Wirksamkeit liegt zwischen 0·0001 und 0·00001 mg Platin. Da aber nicht anzunehmen ist, dass das gesamte Platin des Bades niedergeschlagen wird (vgl. oben IV, 1), so muss angenommen werden, dass noch weniger als 10^{-4} mg Platin an 10 qcm Silberkathode die Depression auslösen können.

b. Ohne Platin. Kurve II (Nr. 1 der Tabelle) unterscheidet sich nicht wesentlich von den Bildern, welche in drei Versuchen (Nr. 6—8 der Tabelle 9) gewonnen wurden, bei denen das Bad (Dauer ebenfalls 10 Minuten) kein Platin enthielt.

Bei Versuch Nr. 9 der Tabelle wurde zum Bewegen des Bades ozonisierter Sauerstoff verwendet. Das Potential setzte dabei wohl tiefer

als sonst ein, aber der weitere Verlauf war kein wesentlich anderer als ohne Ozon.

Tabelle 9.

Nr.	*Pt* (mg)	ε	t	ε_1	ε_2
1	0·00001	1·715	140	1·542	1·531
2	0·0001	1·680	80	1·060	1·020
3	0·0001	1·627	120	1·120	1·172
4	0·0001	1·674	84	1·182	1·162
5	0·002	1·708	50	1·232	1·232
6	0	1·687	82	1·528	1·522
7	0	1·673	15	1·610	1·598
8	0	1·715	50	1·674	1·650
9	0	1·722	29	1·473	1·473

VI. Wirkung des Goldes.

a. Das Potential einer durch Elektrolyse einer 2%igen Lösung von Goldchlorid (bei 0·02 Amp. qcm 10 Minuten lang) mit Goldschwamm überzogenen Goldelektrode fanden wir für 0·1 Amp. qcm bei Ausschluss der Anodenflüssigkeit 10 Minuten nach Beginn der Polarisation zu 1·026 Volt, welcher Wert 100 Minuten konstant blieb. Der Wert ist übrigens von der Stärke der Vergoldung abhängig.

b. Wird eine Silberkathode 10 Minuten lang in einem Bade, das 0·2 mg Gold in 120 ccm 2-norm. Schwefelsäure enthält, unter Rühren mit Sauerstoff behandelt, so zeigte sie eine schwache Depression, welche durch Fig. 9, III dargestellt wird, und welche wesentlich schwächer ist, als die unter gleichen Bedingungen von 0·0001 mg Platin, also $^1/_{2000}$ der Goldmenge erzeugte.

c. Als bei der Polarisation einer Kadmiumelektrode in der Zelle, nachdem $\varepsilon = 1{\cdot}876$ erreicht war, 0·08 mg Gold als Goldchlorid durch Vertauschung der gesamten Kathodenflüssigkeit eingeführt wurde, zeigte sich das Potential auf 1·742 erniedrigt und fiel innerhalb etwa 7 Minuten auf 1·638, um dann gleichmässig wieder zu steigen, so dass in weitern 40 Minuten 1·835 erreicht war. Nochmaliger Austausch des Zellinhalts gegen eine 0·2 mg Gold enthaltende Schwefelsäure erniedrigte auf 1·592, worauf ein ganz ähnlicher Potentialverlauf, wie beim ersten Male, begann. 0·004 mg Platin bringen unter den gleichen Versuchsbedingungen noch eine ausgesprochene Depressionserscheinung hervor, welche auch durch die 50fache Menge nicht wesentlich geändert wird.

d. Am ähnlichsten verhalten sich Gold und Platin am Blei, das ja auch sowohl bei der spontanen Depression als auch bei der willkürlich hervorgerufenen eine viel grössere Trägheit zeigt als Kadmium und

Silber. Aber auch hier ist bezüglich der Wirksamkeit ein beträchtlicher Unterschied zugunsten des Platins zu konstatieren, wie ein Versuch zeigt, bei welchem eine rauhe Bleikathode nach 15 Minuten langem Polarisieren bis zu $\varepsilon = 1{\cdot}940$ durch Vertauschung des Zellinhalts der Wirkung von 0·08 mg Gold ausgesetzt wurde, und welcher den in Fig. 5, II gezeichneten Verlauf nahm. Nach 6 Stunden war $\varepsilon = 1{\cdot}82$. Die Kurve I der Figur gibt den Verlauf unter den gleichen Bedingungen unter Verwendung von 0·02 mg Platin.

e. Eine rauhe Bleikathode von $\varepsilon = 1{\cdot}948$ wurde 10 Minuten in der unter II, 2 geschilderten Weise im Sauerstoffbade, welches 0·2 mg Gold enthielt, behandelt. ε_1 war 1·830 und stieg dann langsam und gleichmässig wieder an. Vergleicht man damit die Zahlen der Tabelle 5, so tritt wiederum die ungleich akutere Wirkung des Platins deutlich hervor.

Zusammenfassung der experimentellen Resultate.

1. Gleichstrom löst bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure mit verhältnismässig niedern anodischen Stromdichten Platin in chemisch nachweisbaren Mengen aus einer Platinanode auf.

2. Diese Platinmengen genügen, um die früher unter der Bezeichnung „Depression des Kathodenpotentials" beschriebenen Erscheinungen hervorzurufen, welche unter Umständen zu plötzlichen Versetzungen der Potentiale während der Elektrolyse führen.

3. Die Empfindlichkeit der einzelnen Metalle gegen das Platin ist sehr verschieden. Beim Silber genügt weniger als 0·0001 mg Platin, um die Depression an 10 qcm Kathodenfläche hervorzurufen. Die Verwendung von Platinanoden birgt also eine grosse Gefahr bei allen Arbeiten auf dem Polarisationsgebiet in sich.

4. Das anodisch aufgelöste Platin wird, wenn es Depression erzeugt, auf den Elektroden niedergeschlagen, kann aber von ihnen in einen „latenten" Zustand gebracht und unter Umständen später wieder wirksam werden.

5. Dieser Sachverhalt hat zur Folge, dass mehrere Potentialbestimmungen an einer und derselben Kathode unter gleichen Versuchsbedingungen voneinander abweichende Werte ergeben, desto mehr abweichend, je empfindlicher das Metall gegen die Platinwirkung ist. Er bietet also eine Erklärung für die grossen Schwierigkeiten, welche allgemein bei der Bestimmung von Kathodenpotentialen aufgetreten sind.

6. Es ist festgestellt, dass die eigentliche depressionserregende Wirkung des Platins nicht in einer Verwandlung der Metallkathode in eine



„Platinkathode“ beruht, sondern mit einer anderweitigen chemischen Änderung der Oberfläche verbunden, also wahrscheinlich katalytischer Natur ist.

7. Die Wirkung des Goldes auf das Potential von Kathoden anderer Metalle ist zum mindesten nur in untergeordnetem Masse von der gleichen Natur wie die des Platins.

8. In der früher gegebenen Tabelle der Kathodenpotentiale bei 0·1 Amp. müssen für Blei, Kadmium und Silber die Werte erhöht werden, und zwar:

Blei: ε von 1·97, bzw. 1·90 auf 1·97 bis 1·98 für poliertes und rauhes Blei,

Kadmium: ε von 1·89 auf 1·94 bis 1·95.

Der richtige Wert für Silber liegt sicher höher als 1·7 Volt.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität, März 1905.

Bücherschau.

Über die Grundlagen der exakten Naturwissenschaften. Sechs Vorlesungen von C. Frenzel. 145 S. Leipzig und Wien, F. Deuticke 1905. Preis M. 3.—.

In einer Vortragsweise, die sich an weitere Kreise wendet, behandelt der Verf. seinen Gegenstand wesentlich im Sinne Machs. Man kann sich daher gern mit seinen Darlegungen einverstanden erklären. Die besprochenen Dinge sind: Allgemeine Betrachtungen, die Erfahrung, Kausalität, Hypothesen, naturwissenschaftliche Prinzipe, die Erkenntnis. Etwas überraschend wirkt die Bemerkung, dass nach dem Verf. der Energetik bereits jetzt die Gefahr der Verknöcherung drohen soll. Eine derartige Erscheinung zu einer Zeit, wo dieser Organismus noch nicht einmal eine bestimmte Gestalt angenommen hat, sondern sich in jedem Kopfe anders darstellt, wäre gegen alle Erfahrung. Einstweilen liegt noch eine Periode lebhaftesten Wachstums vor; insbesondere die Eroberung der Kulturgeschichte und der Wirtschaftswissenschaft durch die Energetik hat eben erst begonnen und wird nicht nur jenen Gebieten reiche Aufklärung bringen, sondern auch der Energetik selbst neues Blut zuführen. *W. O.*

Salts and their reactions. A class-book of practical chemistry by L. Dobbin and H. Marshall with preface of Professor Crum Brown. 198 S. Edinburgh, J. Thin; London, Simpkin, Marshall & Co. 1904.

Es handelt sich um ein Hand- und Hilfsbuch für den Unterricht der Mediziner in den Elementen der chemischen Laboratoriumspraxis. Umfang und Inhalt des Werkes sind einigermassen durch die Examenvorschriften der Edinburger Universität bestimmt. Innerhalb dieser Beschränkung haben aber die Verff. in der Tat alles mögliche geleistet, um die wenigen Wochenstunden, auf welche ihnen die Schüler zugewiesen wurden, im Sinne eines sachgemässen und wissenschaftlichen Unterrichts auszunutzen. Allerdings ist dadurch ein Werk entstanden, das ausser unter den besondern Bedingungen, unter denen es benutzt werden soll, nicht leicht unmittelbare Anwendung finden mag; doch wird es immerhin als ein Ausgangspunkt und Wegweiser zu weiterer Entwicklung von grossem Werte sein.

Der äussere Rahmen war: Kenntnis der Reaktionen ungemischter Salze. Früher wurde dieser Examenforderung dadurch genügt, dass der Schüler mehr oder weniger mechanisch die bekannten Reaktionen auszuführen lernte, um später bei der Prüfung die erforderliche Anzahl „Punkte" zu erhalten. In diesem Rahmen haben nun die Verff. in nachahmenswerter Weise die Grundlagen der neuern Chemie unterzubringen gewusst. Das erste Viertel des Buches enthält eine kurze, vollkommen sachgemässe Darstellung der neuern Lösungs- und Ionentheorie. Dann kommen etwa im gleichen Umfange präparative und analytische Anweisungen nebst den zugehörigen Theorien, und erst in der zweiten Hälfte des Werkes be-

ginnt die Beschreibung des üblichen „testtubing", das auf der gewonnenen Grundlage natürlich weit erspriesslicher und interessanter dargestellt werden kann, als es früher möglich war.

Da ähnliche Aufgaben, wenn auch in weit freiern Ausführungsformen, seit kurzer Zeit in Deutschland vorliegen, so wird es für manchen Lehrer von nicht geringem Interesse sein, zuzusehen, wie diese Dinge durch die im Titel genannte Gruppe erfahrener und hingebungsvoller Lehrer behandelt worden sind.

W. O.

Recueil d'expériences élémentaires de physique publié avec la collaboration de nombreux physiciens par H. Abraham. II. P. Acoustique, optique, électricité et magnétisme. 454 S. Paris, Gauthier-Villars 1904.

Dieses ist der zweite Band des nützlichen Buches, dessen erster Teil früher (**50**, 249) angezeigt worden ist. Es ist über ihn das gleiche zu sagen, wie über den ersten. Deutsche Quellen scheinen gar nicht benutzt zu sein, wie sich aus der Bibliographie ergibt, die von solchen nur Landolt-Börnstein enthält; anscheinend stellt der Verf. ein Exemplar der immer seltener werdenden Spezies der naturwissenschaftlichen Gelehrten dar, die kein Deutsch verstehen. Denn sachliche Gründe für diese Beschränkung sind wohl nicht vorhanden. *W. O.*

The dynamics of particles and of rigid, fluid and elastic bodies, being lectures on mathematical physics by A. G. Webster (B. G. Teubners Sammlung von Lehrbüchern aus dem Gebiete der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen, Bd. XI). 588 S. Leipzig, B. G. Teubner 1904. Preis geb. M. 14.—.

Der Geist, in welchem dieses Werk geschrieben ist, ergibt sich anschaulich aus den folgenden Stellen der Vorrede:

„Zwei entgegengesetzte Tendenzen haben sich zu verschiedenen Zeiten in der Behandlung der Dynamik geltend gemacht, die beide sehr fruchtbar gewesen sind. In der Ankündigung seines grossen Werkes, der Mécanique Analytique, äussert sich Lagrange stolz: „On ne trouvera point des figures das cet ouvrage. Les méthodes, que j'y expose ne demandent ni constructions, ni raisonnements géometriques ou mécaniques, mais seulement des opérations algébriques, assujetties a une marche regulière et uniforme. Ceux qui aiment l'analyse verront avec plaisir la mécanique en devenir une nouvelle branche, et me sauront gré d'en avoir étendu ainsi la domaine." Lagranges Stolz darüber, aus der Mechanik einen Zweig der Analysis gemacht zu haben, ist reichlich gerechtfertigt durch die Ergebnisse seiner allgemeinen Methode zur Lösung mechanischer Probleme, und seine Freude daran hätte sich erheblich gesteigert, wenn er die Ergebnisse hätte voraussehen können, die durch deren weitere Ausdehnung in den Händen von Maxwell, Helmholtz und J. J. Thomson erzielt worden sind. Doch berauben wir uns bei dem Versuche, ohne die Hilfe von Zeichnungen oder gedachten Figuren zu arbeiten, eines kostbaren Hilfsmittels. So sagt Maxwell in bezug auf die Bewegung des Kreisels: Poinsot hat die Frage unter die Kraft eines eindringendern Forschungsmittels gebracht, als es die Analysis ist, und hat Gedanken an die Stelle von Symbolen und verständliche Sätze an die von Gleichungen treten

lassen." Es steht wohl ausser Zweifel, dass es namentlich für den Physiker vorteilhafter ist, wenn Gedanken an die Stelle von Symbolen treten. Hamiltons Einführung der Vektorgrössen war ein grosser Schritt in dieser Richtung, der sich besonders wohltätig für den Physiker erwiesen hat, und Maxwells Anspielung bezieht sich auf einen besondern Fall hiervon, den Gedanken des „moment of momentum" oder Impulspaares, wie Poinsot es genannt hat. Die Wichtigkeit dieses physikalischen oder geometrischen Begriffs wird aus der Anwendung ersichtlich, welche Klein und Sommerfeld in ihrem höchst interessanten Buche über den Kreisel von ihm unter dem Namen Impuls machen. Anderseits ist dieser Begriff, der in diesem besondern Falle sich als Vektor darstellt, nur ein Sonderfall des allgemeinen Momentbegriffs in Lagranges verallgemeinerten Koordinaten. Erreichen wir nicht einen doppelten Vorteil, wenn wir in beide Arten des Ausdrucks, die analytische wie die geometrische beibehalten und in Lagranges analytische Methode geometrische Analogien und Bezeichnungen einführen? Dies ist vollkommen ausführbar, denn wie Beltrami gezeigt, und Hertz glänzend ausgeführt hat, erweisen sich die Eigenschaften der Lagrangeschen Gleichungen im engen Zusammenhange mit quadratischen Formen von ganz derselben Art, welche den Bogen einer Kurve in der Geometrie darstellen. . . . Der Vorteil einer guten Terminologie wie klarer physikalischer Vorstellungen ist offenbar, und jeder Physiker wird anerkennen, wieviel unsere Wissenschaft in dieser Beziehung Kelvin und Tait verdankt."

Der Berichterstatter kann ein fachmännisches Urteil über die Ausführung dieser Leitgedanken nicht abgeben und begnügt sich daher zu berichten, dass er von einigen Stichproben den Eindruck erhalten hat, dass es sich nicht nur um einen guten Willen, sondern auch um eine äusserst gelungene Ausführung desselben handelt. Als Beispiel sei die Behandlung des Hamiltonschen Prinzips und seine physikalische Veranschaulichung erwähnt.

Zum Schluss soll nicht unterlassen werden, auf dies neue Zeichen der zunehmenden Internationalität der Wissenschaft mit all der Genugtuung hinzuweisen, die eine so erfreuliche Erscheinung verdient. Ein deutscher Verlag nimmt ohne weiteres in seine Lehrbüchersammlung das englisch geschriebene Werk eines amerikanischen Kollegen auf. Auch andere Unternehmungen ähnlicher Art liegen seitens des gleichen Verlags vor, so z. B. eine französische Ausgabe der grossen Enzyklopädie der Mathematik. Gegenüber solchen Tatsachen fällt einem immer wieder schwer auf das Herz, dass diese Dinge durch die Verschiedenheit der Sprachen so ausserordentlich gehemmt werden. Wann endlich wird sich die Einsicht in weitere Kreise verbreiten, dass durch die Annahme einer allgemeinen künstlichen Hilfssprache eine ganz unübersehbare Erleichterung der arbeitenden Menschheit von zweckloser Energievergeudung erreicht werden kann? *W. O.*

Leitfaden für die quantitative chemische Analyse unter Mitberücksichtigung der Massanalyse, Gasanalyse und Elektrolyse von C. Friedheim. 2. Aufl. 684 S. Berlin C., Habel 1905. Preis M. 14.—.

Über die erste Auflage ist vor längerer Zeit (**23**, 570) berichtet worden. Was damals über das Buch gesagt worden ist, kann fast Wort für Wort wiederholt werden; selbst die grobe Verwechslung von absoluter und relativer Genauigkeit, auf welche damals hingewiesen werden musste, hat ihre (schwach modifizierte,

aber nicht verbesserte) Existenz in die neue Auflage hinüber gerettet. In der Vorrede betont der Verf. seinen bewussten Gegensatz gegen die neuere Entwicklung der Chemie im allgemeinen und der analytischen Chemie im besondern. In sehr wunderlicher Weise und unter Aufwendung zahlreicher Ausrufungszeichen macht sich dies in dem viel zu inhaltsarmen Kapitel über die Berechnung der Analysen, Seite 607 u. ff. geltend. Seite 616 macht der Verf. die an sich richtige, wenn auch nicht neue Bemerkung, dass der Prozentgehalt chemischer Verbindungen an den enthaltenen Elementen sich gleich berechnet, ob man die auf $O = 16$ oder die auf $O = 15.88$ bezogenen Verbindungsgewichte zugrunde legt; er ist zu diesem Schlusse anscheinend durch den Umstand gebracht worden, dass die von ihm nach beiden Grundlagen berechneten Tabellen (sie sind wirklich beide abgedruckt!) in der Tat gleiche Prozentzahlen ergeben haben. Dann fügt er aber hinzu: „So viel kann aber jeder denkende Chemiker leicht erkennen, dass die möglichen Analysenfehler viel grössere sein können, als die durch die Anwendung der auf die eine oder andere Einheit bezogenen Atomgewichte bedingten Differenzen.“ Ganz scheint er also der Sache doch nicht zu trauen!

Über den Wert wissenschaftlicher Fortschritte bestimmter Art kann man verschiedene Meinung haben, aber elementare Rechenexempel zu begreifen, sollte doch auch für den „denkenden Chemiker“ oder den „rein chemisch Denkenden“ eine erreichbare Leistung sein. *W. O.*

Grundzüge der Siderologie. Für Hüttenleute, Maschinenbauer usw., sowie zur Benutzung beim Unterricht bearbeitet von Hanns Freiherr v. Jüptner. Erster Teil: Die Konstitution der Eisenlegierungen und Schlacken. 315 S. Zweiter Teil: Zusammenhang zwischen thermischer und mechanischer Bearbeitung, Konstitution und Eigenschaften der Eisenlegierungen. 408 S. Dritter Teil: I. Die Wechselwirkung zwischen Eisen und verschiedenen Agenzien. II. Die hüttenmännischen Prozesse. 427 S. Leipzig, A. Felix 1900—1904. Preis M. 37.50.

Von dem Einflusse, den die allgemeine Chemie auf das Verständnis technisch wichtiger Verhältnisse gewonnen hat, gibt das vorliegende, umfassend angelegte und mit einem fast unbegreiflichen Fleisse durchgeführte Werk ein glänzendes Zeugnis. Es finden sich darin alle die Forschungen gesammelt, welche auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Eisens Bezug haben, wobei in erster Linie die technisch wichtigen Seiten berücksichtigt sind. Doch fängt charakteristischer Weise das ganze Werk mit einer Darstellung der modernen Lösungstheorie an, da der Verf. die Tatsachen über die Konstitution des kohlenstoffhaltigen Eisens nicht anders im Zusammenhange darstellen will und kann, als an der Hand dieser Theorie.

Bei dem grossen Umfange des vorgelegten und bearbeiteten Materials kann auf Einzelheiten nicht eingegangen werden; also dürfen kleine Beanstandungen, die man der Darstellung des Verf. vielleicht hier und da machen kann, übergangen werden. Es soll nur darauf hingewiesen werden, dass nicht nur die Fachmänner (die das Werk von Anfang an mit den lebhaftesten Ausdrücken der Freude und des Dankes aufgenommen haben), sondern auch die wissenschaftlichen Physikochemiker beim Studium auf ihre Rechnung kommen werden. Liegt es doch in der Natur der Sache, dass, wenn ein derart umfassendes Gebiet wie hier zum ersten Male in neuem Lichte bearbeitet wird, zahllose neue Fragen und Aufgaben

erscheinen, deren Durchforschung dann die dankbarsten Probleme auf dem Grenzgebiete zwischen Wissenschaft und Technik liefert. Dem Verf. aber sei ein aufrichtiger Glückwunsch zur Vollendung seines grossen Werkes ausgesprochen.

W. O.

Elektrizität und Materie von J. J. Thomson, übersetzt von G. Siebert. (Die Wissenschaft, Nr. 3.) 100 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1904. Preis M. 3.—.

Es liegt hier die deutsche Übersetzung einer Reihe von Vorträgen vor, die als die ersten Sillimanschen Vorträge (zufolge einer Stiftung der Frau Hepsa Ely Silliman an der Yale-Universität in New-Haven) gehalten worden sind. Diese Stiftung bietet das Besondere, dass sie dazu bestimmt ist, die Gegenwart und Vorsehung, die Weisheit und Güte Gottes zu bezeugen, während die Stiftungsverwalter sehr sachgemäss für diesen Zweck Vorträge aus dem Bereiche der dogmatischen und polemischen Theologie ausgeschlossen, und solche aus der Geschichte und den Naturwissenschaften, namentlich der Astronomie, Chemie, Geologie und Anatomie zu wählen beschlossen haben.

Bei der wohlbekannten Stellung, die der Vortragende in der Wissenschaft einnimmt, und bei der Energie, mit welcher er sich der Erforschung eines bestimmten Gebiets gewidmet hat, ist es nicht nötig, auf den Inhalt dieser Vorlesungen näher einzugehen. Gemäss dem Zuhörerkreise ist die Darstellung leichtverständlich gewählt; sie bringt folgende Kapitel: Darstellung des elektrischen Feldes durch Kraftlinien. Elektrizität und gebundene Masse. Wirkungen der Beschleunigung der Faradayschen Röhren. Die atomistische Struktur der Elektrizität. Die Konstitution des Atoms. Radioaktivität und radioaktive Substanzen.

W. O.

Die Erkenntnistheorie der Naturforschung der Gegenwart. Unter Zugrundelegung der Anschauungen von Mach, Stallo, Clifford, Kirchhoff, Hertz, Pearson und Ostwald dargestellt von H. Kleinpeter. 156 S. Leipzig, J. A. Barth 1905. Preis M. 3.—.

Der Zweck dieses Schriftchens ist durch den Titel hinreichend gekennzeichnet Die Darstellung ist klar und sachgemäss, so dass sie namentlich für die erste Einführung in den täglich an Wichtigkeit gewinnenden Gedankenkreis der „Phänomenalisten" dienen kann. Es handelt sich bekanntlich bei diesen nicht um eine „voraussetzungslose" Wissenschaft, die es ja im strengen Wortsinne nicht geben kann, sondern um eine Wissenschaft, die sich bemüht, die gemachten und benutzten Voraussetzungen so vollständig und klar wie möglich anzugeben.

W. O.

Die Silikatschmelzlösungen mit besonderer Rücksicht auf die Mineralbildung und die Schmelzpunktserniedrigung. II. Die Schmelzpunktserniedrigung der Silikatschmelzlösungen von J. H. L. Vogt (Vid.-Selsk. Skr. 1904, Nr. 1). Udgifvet for F. Nansens Fond. 235 S. Christiana, J. Dybwad 1904. Preis M. 6.25.

Über den ersten Teil dieser wertvollen Untersuchungen ist seinerzeit ausführlich berichtet worden (**37**, 756); so wird es hier genügen, eine Übersicht des reichen Inhalts dieses Bandes zu geben. Es wird behandelt: Die Schmelzpunkte der Mineralien; die Abkühlungskurven der Silikate; ihre totale Schmelzwärme;

ihre spezifische Wärme, ihr Ausstrahlungsexponent, die latente Schmelzwärme; die Energieisobaren; unterhalb des Schmelzpunkts belegene Umwandlungspunkte; der experimentelle Nachweis der Schmelzpunktserniedrigung in den aus mehrern Komponenten bestehenden Silikatschmelzlösungen; Erstarrungstypen der Mischkristalle der Metasilikatreihe; Zusammensetzung einiger eutektischer Mischungen; Bestimmung der Molekulargrösse aus Schmelzpunktserniedrigungen; Anwendung des Gesetzes von der Löslichkeitserniedrigung durch ein gemeinsames Ion; Übersättigung und Resorption; Beziehung zwischen Viskosität, Kristallisationszeit und Kristallgrösse; Glas als feste Lösung; Feldspat und Quarz; Theorie der Silikatschmelzlösungen; Anwendungen in der Technik (Schlacken).

Seine Ergebnisse fasst der Verf. folgendermassen zusammen: Die Silikatschmelzlösungen (bei gewöhnlichem Druck) sind kristalloide gegenseitige Lösungen stöchiometrischer Verbindungen, nämlich der, die bei genügender Abkühlung und Zeit erscheinen. Diese Verbindungen zeigen durchgängig eine ziemlich einfache stöchiometrische Zusammensetzung. Für einige von ihnen ist nachgewiesen worden, dass sie nicht polymerisiert sind; wahrscheinlich ist allgemein keine Polymerisation anzunehmen. Zwischen den in eine Silikatschmelze hineingehenden Verbindungen herrscht ein Gleichgewichtszustand. Alle flüssigen Silikate sind unbegrenzt ineinander löslich. Zwischen flüssigen Silikaten und Sulfiden findet eine begrenzte Löslichkeit statt.

Wie man sieht, hat man es mit einer wesentlichen Bereicherung der Wissenschaft, sowohl der allgemeinen Chemie, wie der Mineralogie zu tun. Den Darstellungen des Verf. wird man sich fast überall ohne weiteres anschliessen können. Das Deutsch ist leider gelegentlich etwas mangelhaft. *W. O.*

Röntgenologisches Hilfsbuch. Eine Sammlung von Aufsätzen über die Grundlagen und die wichtigsten Hilfsmethoden des Röntgenverfahrens. Mit einem Anhange über Radioaktivität von F. Dessauer. 136 S. Würzburg, A. Stuber 1905. Preis M. 3.50.

Der Inhalt dieses Buchs beruht ersichtlich überall auf eingehender eigener Erfahrung des Verf. Er umfasst Erörterungen über die Wahl, Erprobung und Behandlung der Röntgenröhren, das Blendenverfahren, Stromquellen, Unterbrecher, Funkenlänge. Diejenigen, welche in ausgiebigerm Masse das Verfahren anzuwenden haben, werden hier zahlreiche nützliche Winke finden. Zu beklagen ist die schauderhafte Wortbildung „Röntgenologie“. Es handelt sich doch nicht um eine Wissenschaft über Röntgen. *W. O.*

Experimentelle Untersuchung von Gasen von M. W. Travers, deutsch von T. Estreicher. 372 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1905. Preis M. 9.—.

Die englische Originalausgabe dieses nützlichen Buches ist seinerzeit (**39**, 717) angezeigt worden. Die vorliegende deutsche Übersetzung ist, wie zu erwarten, völlig sachgemäss ausgeführt, da der Verf. sich durch eigene Arbeiten in dem gleichen Gebiete bekannt gemacht hat. Auch enthält sie neues Material aus inzwischen dazu gekommenen Forschungen. Vollständigkeit der Literatur ist in beiden Ausgaben nicht angestrebt und auch nicht vorhanden. *W. O.*

Physikalisches Praktikum von E. Wiedemann und H. Ebert. Fünfte, verbesserte und vermehrte Auflage. 590 S. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn 1904. Preis M. 10.

Nachdem dies wohlbekannte Werk sich in einer grossen Anzahl von Instituten als praktisch und den Zeitbedürfnissen entsprechend eingebürgert hat, ist es hocherfreulich, zu sehen, in welchem Masse die Verff. bemüht sind, es bei den häufigen Anlässen, die die regelmässig wiederholten Auflagen geben, zu verbessern und zu erweitern. Entnimmt man dem Inhalte und Umfange des Werkes einen Massstab für den Betrieb des elementaren physikalischen Praktikums auf den deutschen Hochschulen, so würde dies eine bedeutende Steigerung der Intensität und Qualität der beim Unterrichte geleisteten Arbeit und der Ergebnisse dieser Arbeit bedeuten. *W. O.*

Chemische Novitäten. Biographische Monatsschrift für die neuerscheinende Literatur auf dem Gesamtgebiete der reinen und angewandten Chemie und der chemischen Technologie, herausgegeben von der Buchhandlung G. Fock in Leipzig. Jährlich 12 Nummern. Preis M. 2.50.

Der Zweck dieses Hilfsmittels für den arbeitenden Chemiker geht aus dem Titel deutlich genug hervor. Gegenüber den andern Einrichtungen für den gleichen Zweck hat dieses buchhändlerische Unternehmen den Vorteil, dass man neben dem Verzeichnis der neuern selbständigen Veröffentlichungen nicht nur ihre Preise verzeichnet findet, sondern auch, was für den auf dem Lande lebenden Chemiker von Bedeutung ist, die Adresse der Buchhandlung vor sich hat, die den Bezug vermittelt. Damit diese Preisverzeichnisse nicht, wie dies sonst zu geschehen pflegt, alsbald fortgeworfen werden, sind den einzelnen Heften kleine Aufsätze von allgemeinerm Interesse vorgedruckt. So findet sich in Nr. 1 eine Skizze des Berichterstatters: „Zur Geschichte der chemischen Lehrbücher“, und in den spätern Nummern ein längerer Aufsatz von P. Ehrlich und H. Sachs über die Beziehungen zwischen Toxin und Antitoxin. *W. O.*

Die Anomalie der starken Elektrolyte von K. Drucker (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. X, 1/2). Stuttgart, F. Encke 1904. Preis M. 2.40.

Wir haben es hier mit einer Monographie des vielerörterten Gegenstands zu tun, die aus voller Beherrschung des Materials mit gutem und ruhigem Urteil geschrieben ist, so dass sie als ein vorzüglicher Querschnitt durch den gegenwärtigen Stand der ganzen Angelegenheit bezeichnet werden kann. Neben der vollständigen Bearbeitung der vorliegenden Literatur bringt der Verf. auch erhebliches Eigenes zur Sache bei. *W. O.*

Einleitung in die chemische Krystallographie von P. Groth. 80 S. Leipzig, W. Engelmann 1904. Preis geb. M. 4.—.

Dieses Büchlein ist ein Vorläufer eines grössern Werkes, dessen Erscheinen von den Eingeweihten schon lange mit Ungeduld erwartet wird, und in welchem der verdiente Führer der neuern physikalischen Kristallographie die Gesamtheit seiner ausgedehnten experimentellen und literarischen Arbeitsergebnisse zusam-

menstellen wird. So hat es neben seinem unmittelbaren Interesse noch das weitere, dass es die Grundgedanken jenes künftigen Werkes in bequemer Form zur Anschauung bringt.

Wie nicht anders zu erwarten war, handelt es sich um eine sachgemässe, von reifem Urteil getragene Übersicht des Gebiets, in dem der Verf. seine Lebensarbeit gefunden hat. All die reichverdiente Anerkennung zu wiederholen, die diesem hierfür gebührt, hat an dieser Stelle keinen Zweck, weil es niemand etwas Neues bringen würde; so sei alsbald auf einige Bemerkungen und Anstände eingegangen, die sich dem Berichterstatter eingestellt haben.

Gleich die ersten Worte: „Gemäss der Molekularhypothese wird angenommen“, lösen eine Reaktion in solchem Sinne aus, dass die Grundlegung einer realen Wissenschaft auf einer Hypothese methodisch jedesmal beanstandet werden muss. Für den Unterricht, wie für die Forschung ist die Kennzeichnung der wichtigsten Tatsachen und ihre gesetzmässige Zusammenfassung die einzige gesunde Basis. Und wenn der Verf. nochmals sein Werk daraufhin durchsehen wollte, wie viel oder vielmehr wenig darin von der Molekularhypothese derart abhängig ist, dass es ohne diese sich nicht ausdrücken liesse, so würde er gewahr werden, wie gut es sich ohne sie hausen lässt. Ausser den Darlegungen auf Seite 25 über die hypothetische Deutung der Morphotropie (die, ehrlich gesprochen, ein nichts weniger als klares und regelmässiges Bild ergibt) wäre kaum etwas von Belang zu nennen. Und eben diese Verhältnisse liessen sich vom Standpunkte einer voraussetzungslosen Mannigfaltigkeitslehre viel befriedigender darstellen, da der Zwang einer vorgefassten Ansicht fehlen würde.

Die Seite 58 erwähnten Bedenken Bodländers gegen die Lehre von den festen Lösungen erledigen sich durch den Nachweis, dass die von ihm auf Grund der Küsterschen Versuche gemachten Voraussetzungen unrichtig sind. Diese Angelegenheit ist durch Bruni und B. Roozeboom wohl endgültig im Sinne van't Hoffs erledigt. Dies gilt auch für Seite 63 und 64.

Auf Seite 6 befindet sich eine besondere Rarität, nämlich ein Druckfehler, und sogar in einer Formel (*Li* statt *Si* in der ersten Zeile des zweiten Absatzes). Bei der erstaunlichen Sorgfalt, mit der der Verf. sonst seine Werke von diesen Ungetümen frei hält, musste wohl eine besondere Konstellation wirken, um diesem den Weg zu bahnen. *W. O.*

Über die Anwendungen der darstellenden Geometrie, insbesondere über die Photogrammetrie. Mit einem Anhange: Welche Vorteile gewährt die Benutzung des Projektionsapparats im Unterricht? Vorträge, gehalten bei Gelegenheit des Ferienkurses für Oberlehrer der Mathematik und Physik von F. Schilling. 193 S. Leipzig, B. G. Teubner 1904. Preis M. 4.60.

Dieses Schriftchen schliesst sich den früher erwähnten Veröffentlichungen aus dem Göttinger Ferienkurse an und hat insofern ein besonderes Interesse, als es die Ausführung des Gedankens darstellt, die angewandte Mathematik dem Unterrichte auf der Mittel- und Hochschule einzuverleiben. Bekanntlich ist auch dieser Gedanke die Frucht der Bemühungen von F. Klein, die Mathematik unbeschadet ihrer wissenschaftlichen Fortentwicklung wieder der Überzeugung dienstbar zu machen, dass es sich bei allen Wissenschaften, also auch bei dieser, um eine Zusammenfassung, Darstellung und Beherrschung wirklicher Verhältnisse handelt und nicht um ein „freies Spiel des Geistes“.

Die Vorträge behandeln sehr verschiedene Gegenstände, die von der mathematischen Physik über Geodäsie, Kristallographie bis in die Psychologie und Ästhetik sich erstrecken. Während aber diese Dinge mehr angedeutet als ausgeführt sind, erfährt die Photogrammetrie, offenbar ein Lieblingsfach des Vortragenden, eine recht ausführliche Darstellung. Hierdurch wird ein einigermassen unsymmetrischer Eindruck hervorgebracht, der der Wirkung der im übrigen sehr anregenden Vorträge vielleicht Abbruch tut. *W. O.*

Grundriss der Wärmetheorie. Mit zahlreichen Beispielen und Anwendungen von J. J. Weyrauch. Erste Hälfte. 324 S. Stuttgart, K. Wittwer 1905. Preis M. 12.—.

Das vorliegende Buch entspricht insofern einem ältern Typus, als es neben der Theorie das Hauptgewicht auf die Betrachtung von Wärmemotoren legt. Doch ist der Neuzeit insofern reichlich und sachgemäss Rechnung getragen, als nicht mehr den Dampf-, sondern den Verbrennungsmotoren die wichtigste Stelle und ausgedehnteste Berücksichtigung zuteil wird. Im übrigen kennzeichnet es sich als das Werk eines erfahrenen Lehrers, dem es vor allen Dingen darauf ankommt, seinen Schülern die Beherrschung des theoretisch Gelernten durch die Anwendung auf mannigfaltige, der Praxis möglichst angenäherte Beispiele zu sichern. So kann es jedem Jünger der physikalischen Chemie bestens zum Studium empfohlen werden, und wird in seiner eben gekennzeichneten Eigenschaft als heilsames Gegenmittel gegen die Gefahr der theoretischen Einseitigkeit bilden, die auch in unserm Gebiete eine keineswegs unverächtliche Bedeutung hat.

Der vorliegende erste Teil bringt: Erhaltung der Energie, erster Hauptsatz; Wärme und Arbeit, zweiter Hauptsatz; über Wärmemotoren im allgemeinen; von den Gasen; über Luftmaschinen; aus der Chemie und kinetischen Gastheorie; über Verbrennungsmotoren.

Wie bei der wissenschaftlichen Stellung des Verf. vorauszusehen, sind sachliche Erinnerungen kaum zu erheben. Fast das einzige, was der Berichterstatter gefunden hat, bezieht sich auf den IV. Abschnitt über die chemischen Grundgesetze, wo eine angemessene und strenge Begründung des Begriffs Molekulargewicht vermisst wird. Wird dieses sachgemäss als das Gewicht eines willkürlich gewählten Normalvolumens definiert, so lassen sich die entsprechenden Beziehungen und Vereinfachungen nicht nur klarer darstellen, sondern auch viel früher einführen, und ergeben dann von vornherein die bekannten erheblichen Vereinfachungen der Formeln. *W. O.*

Grundzüge der Kristallographie von C. M. Viola. 389 S. Leipzig, W. Engelmann 1904. Preis M. 11.—.

Die Kristallographie erschien im letzten Drittel des vorigen Jahrhunderts als eine wesentlich abgeschlossene Wissenschaft, die, auf festen mathematischen Grundlagen ruhend, in den wirklichen Kristallen, den natürlichen wie den künstlich erzeugten, nur einzelne Beispiele für jene mathematischen Gesetzmässigkeiten sah. Dann ergab es sich, dass die mathematischen Grundlagen sich noch konsequenter und allgemeiner aufstellen lassen, als es die gebräuchliche Kristallographie zu tun pflegte. Einzelne Forscher, vor allen Hessel, hatten es schon

viel früher getan; die allgemeine Anerkennung dieser Betrachtungsweise erfolgte ungefähr um die Jahrhundertswende; sie bedeutete keine Revolution, sondern nur eine weitere Befestigung jenes mathematischen Standpunkts.

Neben dieser allgemeinen Auffassungsweise ging die Einzelarbeit an der Untersuchung vorhandener Kristalle weiter, und diese hat langsam und unauffällig eine grundsätzliche Verschiebung des Standpunkts bewirkt. Die als mathematisch genau angenommenen kristallographischen Grundgesetze erwiesen sich als ideale Grenzfälle, denen die Wirklichkeit nur mehr oder weniger nahe kommt, ohne sie zu erreichen. Lange als nebensächlich bei Seite getan, erwiesen sich aber im Laufe der Zeit diese Anomalien so zahlreich, mannigfaltig und offenbar wieder eigenen, neuen Gesetzen gemäss, dass ihre theoretische Bedeutung immer mehr in den Vordergrund trat und schliesslich gebieterisch Berücksichtigung in der allgemeinen Theorie verlangte.

Ein Produkt dieser Entwicklung stellt auch das vorliegende Werk dar. Der Berichterstatter steht den Forschungen der Zeit auf kristallographischem Gebiete zu fern, um ein sachgemässes Urteil darüber wagen zu dürfen, wieweit sich die vom Verf. versuchte Formulierung und Fixierung der modernen Kristallographie als ein lebensfähiges und dauerndes Gebilde darstellt, und wenn er sich gestattet, seine Zweifel daran auszudrücken, so geschieht dies auf Grund des Einblicks in die Arbeitsweise des Verf., den die ihm zugänglichern Teile des Buchs ihm gestatten. Und hier muss er seinen Eindruck dahin zusammenfassen, dass es dem Verf. für das beabsichtigte reformatorische Werk überall an Strenge und Genauigkeit der Darstellung und Entwicklung zu fehlen scheint. Wenn Seite 275 dem Kalzit die Formel $CaCO_3$ und dem Aragonit die Formel $Ca_2C_2O_6$ zugeschrieben wird, so sieht man sich vergebens nach dem leisesten Versuch einer Begründung für diese wie eine sicher festgestellte Wahrheit vorgetragene Ansicht um; man findet nichts, als die dogmatische Aufstellung des Hauyschen Satzes, dass Verschiedenheit der Kristallform und Verschiedenheit der chemischen Beschaffenheit untrennbar miteinander verknüpft sind. Als chemische Verschiedenheit kennt der Verf. aber anscheinend bei gleicher Zusammensetzung nur die Verschiedenheit der Molekulargrösse. Und doch lässt sich auf dem Boden der heutigen theoretischen Chemie (der dem Verf. anscheinend nur wenig vertraut ist) alsbald ein zugänglicher Inhalt des Satzes von Hauy finden, dergestalt, dass mit Verschiedenheit der Kristallform jedenfalls Verschiedenheit des Energieinhalts des betreffenden Stoffs verknüpft ist, wenn auch die chemische Zusammensetzung dieselbe ist. Selbst an den Übergangspunkten enantiotroper Formen, wo die freie Energie beider gleich ist, besteht im allgemeinen ein Unterschied der gesamten oder innern Energie.

Ähnliche Bedenken methodischen Inhalts wird man gegen die Grundlegung der Begründung des kristallographischen Grundgesetzes auf die „Kohäsion" (Seite 12 u. ff.) zu erheben haben. Aus einer Grösse, die man nicht messen kann, und über deren Gesetze man daher nichts weiss, kann man keine anderweitigen Gesetze ableiten, d. h. wenn man es tut, so kann das Ergebnis keine andere Bedeutung als die eines willkürlichen Spiels beanspruchen. Noch an andern Stellen macht sich die gleiche methodische Unbestimmtheit und Unschärfe geltend. Wenn Seite 279 gesagt wird, man verstehe unter dem chemischen Molekül dasjenige kleinste Teilchen, welches nicht weiter geteilt werden könne, ohne den chemischen Zustand selbst zu ändern, so fragt man vergebens nach einem Nachweise dafür,

dass überhaupt durch Teilung irgend welcher wirklicher Stoffmengen der chemische Zustand geändert werden kann.

Endlich muss noch die Bemerkung gemacht werden, dass das Deutsch des Buchs an vielen Stellen sehr mangelhaft ist. Da ein Angehöriger eines andern Sprachstammes sich naturgemäss nie die Sicherheit aneignen kann, welche zur fehlerfreien Handhabung der ihm fremden Sprache erforderlich ist, so darf er nie versäumen, durch geeignete Hilfe für sprachliche Reinlichkeit seiner Arbeit zu sorgen.

W. O.

Mathematische Einführung in die Elektronentheorie von H. A. Bucherer. 148 S. Leipzig, B. G. Teubner 1904. Preis M. 3.20.

Der Inhalt bringt nach einer allgemeinen Einleitung die folgenden Paragraphen: Die Hauptgleichungen der Elektronentheorie; die elektrodynamischen Kräfte; das Kraftfeld bewegter Ladungen; die elektromagnetische Energie bewegter Ladungen; der Begriff der elektromagnetischen Masse; Theorie und Experiment; der Temperaturkoeffizient der Radioaktivität; rotierende Ladungen; Umformungen der Grundgleichungen; Strahlung schwingender Elektronen; der Zeemaneffekt; Theorie der Röntgenstrahlen; Einfluss der Bewegung auf optische Erscheinungen; die Elektronenphänomene beeinflusst durch die Materie; die Grundlagen der Dispersionstheorie. Im Anhange sind die Grundformeln der Vektorenrechnung gegeben.

Da diese Rechnungsweise für die ganze Darstellung als bekannt vorausgesetzt wird, so ist die Arbeit noch für manche (zu denen ich leider auch den Berichterstatter rechnen muss) ein versiegeltes Buch. *W. O.*

Die Bindungsgesetze von Toxin und Antitoxin von L. Michaelis. 61 S. Berlin, Gebr. Bornträger 1905. Preis M. 2.—.

Da die wissenschaftlichen Verhandlungen über die im Titel angegebene Frage noch im lebhaftesten Flusse sich befinden, so ist die Zeit für eine zusammenfassende und einigermassen abschliessende Darstellung offenbar noch nicht gekommen. Zu diesem objektiven Hindernis gesellt sich im vorliegenden Falle noch das subjektive, dass dem Verf. eine ausreichende wissenschaftliche Beherrschung der erforderlichen physikochemischen Tatsachen und Gesetze noch nicht zu Gebote zu stehen scheint. So handelt es sich mehr um eine Streitschrift im Sinne einer der diskutierenden Parteien, als um eine methodische Klarlegung der Sache. Als Übersicht der vorhandenen Literatur und als Ausdruck der von der angedeuteten Seite vertretenen Anschauungen hat indessen das Schriftchen ein bestimmtes Interesse. *W. O.*

Berichtigung.

Von zuständiger Seite kommt mir die Nachricht zu, dass die in meinem Berichte über ein Buch von Pozzi-Escot (52, 126) geäusserte Vermutung, das von diesem geleitete Institut zu Nancy-Mazéville stände im Zusammenhange mit der Universität zu Nancy, nicht zutreffend ist. Es handelt sich vielmehr um eine private Unternehmung, die mit der Universität nicht in Beziehung steht.

W. O.



Die Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse analoger Doppelsalze.

Von

J. Koppel.

(Nach Versuchen von **H. Wetzel, A. Gumperz** und **J. Koppel.**)

(Mit 8 Figuren im Text.)

Die Frage nach der Existenz von Doppelsalzen wurde in der ältern Chemie fast ausschliesslich als Affinitätsproblem behandelt; man begnügte sich damit, das Bestehen oder Fehlen von Doppelsalzen festzustellen, ohne sonderlichen Wert darauf zu legen, die Wirkungen der äussern Bedingungen kennen zu lernen oder zu berücksichtigen.

Mit der Ausbreitung der Gleichgewichtslehre erfuhr diese Betrachtungsweise eine vollständige Umgestaltung. Das Hauptinteresse konzentrierte sich nun auf die Frage, wie die Bildung von Doppelsalzen beeinflusst werde durch Änderungen der Temperatur, des Drucks und der Zusammensetzung der Lösung (Schmelze), aus der die Doppelsalze entstehen.

Den Ausgangspunkt für die Untersuchung von Gleichgewichten, an denen Doppelsalze beteiligt sind, bildete eine Arbeit von van't Hoff[1]), in der der Nachweis geführt wurde, dass das System: Einzelsalze neben Lösung nicht bei beliebiger Temperatur im Gleichgewicht sein kann mit dem System: Doppelsalz und Lösung, und dass nur eine Temperatur — die Umwandlungstemperatur — existiert, bei der die Einzelsalze im Gleichgewicht mit Doppelsalz und Lösung bestehen können.

Diese Umwandlungstemperatur wurde nun bald von Bakhuis Roozeboom[2]) als identisch mit dem „nonvarianten Quintupelpunkt" der Phasenlehre erkannt, in welchem fünf heterogene Phasen aus drei Komponenten nebeneinander existieren, und in dem sich die fünf Kurven schneiden, die die vollständig heterogenen Gleichgewichte von je vier Phasen zur Darstellung bringen. Den experimentellen Beweis dafür,

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 167 (1887).

[2]) Diese Zeitschr. **2**, 513 (1888). — Rec. trav. chim. **6**, 333.



dass diese Linien sich tatsächlich in einem Punkte schneiden, erbrachte er durch die Feststellung der Löslichkeitskurven des Systems: Magnesiumsulfat, Natriumsulfat, Wasser, in dem sich, wie bereits van't Hoff gezeigt hatte, oberhalb 22° das Doppelsalz $Na_2SO_4.MgSO_4.4H_2O$ (Astrakanit, Blödit) bildet.

Das wichtigste Ergebnis dieser Untersuchung war der experimentelle Nachweis des Satzes: Es gibt zwei Grenzwerte für die Zusammensetzung der Lösungen, die mit einem Doppelsalze im Gleichgewichte stehen können. Man erhält sie durch Sättigung der Lösung mit dem Doppelsalz und jeder seiner Komponenten.

Für die Beurteilung der Frage: Unter welchen Umständen kann ein Doppelsalz sich ohne Zersetzung in Wasser lösen, war die Astrakanituntersuchung insofern wichtig, als dies Doppelsalz das erste war, bei dem sich zeigte, dass jenseits einer Grenztemperatur die Auflösung ohne Zersetzung erfolgt, während diesseits der Grenze durch Wasser ein teilweiser Zerfall hervorgerufen wird.

In demselben Sinne, wie Bakhuis Roozeboom den Astrakanit, untersuchte Meyerhoffer[1]) das aus Kupferchlorid, Kaliumchlorid und Wasser bestehende System, in dem sich die beiden Doppelsalze $CuCl_2.2KCl$ und $CuCl_2.KCl$ bilden können, und das deswegen komplizierter ist als das erste. Meyerhoffer erkannte, dass in diesem System zwei fünffache Punkte vorhanden sind, und dass im übrigen die mit der Phasenlehre im Einklang stehende Regel von Bakhuis Roozeboom erfüllt wird.

Besonders eingehend berücksichtigte Meyerhoffer die Tatsache, dass beim Auflösen eines reinen Doppelsalzes bei der Temperatur des Umwandlungspunktes und in dessen Nähe eine Spaltung eintritt, indem neben der schliesslich vorhandenen gesättigten Lösung als Bodenkörper Doppelsalz und eine der Komponenten verbleiben. Verursacht wird diese Erscheinung dadurch, dass die gesättigte Lösung die Komponenten in einem andern Verhältnis enthält als das feste Doppelsalz. Entfernt man sich nun aber im Existenzgebiet des Doppelsalzes vom Umwandlungspunkt, so kommt man meist bald zu einer Temperatur, von der an weiterhin Auflösung ohne Zersetzung möglich ist. Das Intervall zwischen dieser Temperatur und dem Umwandlungspunkt wird als Umwandlungsintervall bezeichnet.

Über den Verlauf der Löslichkeitslinien konnte Meyerhoffer noch den Satz aussprechen: „Die plötzliche Löslichkeitsänderung bei einer

---

[1]) Diese Zeitschr. **5**, 96 (1890).

Umwandlung zeigt sich nur für die daselbst verschwundenen Körper" (Meyerhoffersche Regel), d. h. alle Stoffe, die bei irgend einer Umwandlung eines Systems selbst keine Änderungen erleiden, zeigen auch in ihren Löslichkeitslinien keine scharfen Knicke.

Eine wertvolle Ergänzung der Meyerhofferschen Untersuchungen bilden die Messungen der „Dampfspannung des Kupferkaliumchlorids und seiner Lösungen" von J. G. C. Vriens[1]), durch welche auf das genaueste nachgewiesen werden konnte, dass die Dampfdrucke der verschiedenen Lösungen im fünffachen Punkte einander gleich werden, wie die Theorie fordert.

Als weiteres Beispiel von Doppelsalzgleichgewichten untersuchte Schreinemakers[2]) das System: Bleijodid—Kaliumjodid—Wasser, bei dem das Doppelsalz $PbJ_2 . KJ . 2 H_2O$ auftritt. Charakterisiert ist dies System dadurch, dass die eine Komponente sehr wenig, die andere sehr stark in Wasser löslich ist, und dass wegen der Stabilität des Doppelsalzes die Untersuchung sich auf ein Temperaturintervall von etwa 200° ausdehnen liess.

Prinzipiell neue Tatsachen wurden hier nicht aufgefunden; aber dieses System gab Veranlassung zu einer allgemeinern Diskussion des Doppelsalzgleichgewichts, an der sich ausser Schreinemakers auch Meyerhoffer[3]) beteiligte, und die ihren Abschluss fand in zwei theoretisch interessanten Untersuchungen von Schreinemakers:

„Graphische Ableitungen aus den Lösungsisothermen eines Doppelsalzes und seiner Komponenten und mögliche Formen der Umwandlungskurve"[4]), und:

„Theoretische und experimentelle Untersuchung über kryohydratische Temperaturen bei Systemen von zwei Salzen mit oder ohne Doppelsalzbildung"[5]).

Wie weit durch die erwähnten Untersuchungen die Anschauungen geklärt waren, ergibt sich aus einer in dieser Zeit erschienenen Arbeit von J. K. van Heide[6]) über den Schönit und den Kaliumastrakanit, in der die ziemlich komplizierten Verhältnisse dieser Doppelsalze ohne weiteres an Hand der ältern theoretischen Grundlagen ihre Aufklärung fanden.

---

[1]) Diese Zeitschr. **7**, 194 (1891).
[2]) Diese Zeitschr. **9**, 57 und **10**, 466 (1892).
[3]) Diese Zeitschr. **9**, 641 (1892).
[4]) Diese Zeitschr. **11**, 55—110 (1893).
[5]) Diese Zeitschr. **12**, 73 (1893).
[6]) Diese Zeitschr. **12**, 416 (1893).

Obwohl nun alle diese Arbeiten — und zahlreiche andere — die chemische Seite des Doppelsalzproblems völlig unberücksichtigt liessen, waren sie doch für dessen Fortführung von allergrösster Bedeutung, denn erst nachdem man die Wirkungen aller willkürlich veränderlichen Faktoren (Druck, Temperatur, Konzentration) erkannt hatte und zu berücksichtigen verstand, konnte man den rein chemischen Fragen, also den Wirkungen der willkürlich nicht veränderlichen Faktoren näher treten.

Ziel der Untersuchung.

Die Frage, die die chemische Forschung in bezug auf die Doppelsalzbildung zu lösen hat, lautet: „Welche Beziehungen müssen zwischen zwei Salzen bestehen, damit sie sich — von äussern Bedingungen abgesehen — zu einem Doppelsalz vereinigen können?"

Da zurzeit keine Mittel vorhanden sind, die chemische Verwandtschaft zweier Salze zu messen, so lässt sich diese Frage, die ja in letzter Linie ein Affinitätsproblem ist, in ihrer allgemeinen Form nicht lösen.

Wohl aber erscheint es möglich, auf experimentellem Wege die Kenntnisse von der Doppelsalzbildung zu erweitern, wenn man von ihren letzten Ursachen — der chemischen Verwandtschaft — zunächst einmal absieht, und die Frage — wesentlich enger allerdings — folgendermassen formuliert:

„Welche messbaren Eigenschaften der Einzelsalze sind für die Bildung eines Doppelsalzes massgebend, und wie sind die Eigenschaften des letztern von denen der erstern abhängig?"

Die Möglichkeit zur Ermittlung der Faktoren, die — abgesehen von der Verwandtschaft — für die Doppelsalzbildung massgebend sind, erhält man durch den Vergleich ähnlicher Doppelsalze, indem man untersucht, wie sich die Eigenschaften eines Doppelsalzes ändern, wenn man die eine Komponente durch ähnliche chemische Stoffe ersetzt.

Solche Versuche zum Vergleich der Eigenschaften ähnlicher Doppelsalze sind bereits mehrfach gemacht worden (z. B. von Locke bei der Löslichkeit und den „Schmelzpunkten" von Alaunen[1]).

Wenn sie zu allgemeinern Gesichtspunkten nicht geführt haben, so ist dies darin begründet, dass die verglichenen Stoffe sich garnicht in vergleichbaren Zuständen befanden oder, mit andern Worten, dass man nie versucht hat, die verschiedenen massgebenden Faktoren zu trennen und auf ihre Wirksamkeit zu prüfen.

[1]) Amer. Chem. Journ. **26**, 332 und **27**, 455.

Will man die Abhängigkeit der Doppelsalzbildung von den nicht willkürlich veränderlichen Eigenschaften der Komponenten feststellen, so muss man sich vor allen Dingen von den Einflüssen der willkürlich veränderlichen, also der physikalischen Faktoren (Druck, Temperatur, Konzentration) freimachen, was nur in der Weise geschehen kann, dass man diese Wirkungen in jedem Einzelfalle experimentell bestimmt. — Aus diesem Grunde konnte oben behauptet werden, dass für ein systematisches Studium der chemischen Seite des Doppelsalzproblems die Kenntnis des Einflusses der äussern Faktoren Voraussetzung sei.

Eine exakte vergleichende Untersuchung ähnlicher Doppelsalze ist demnach also nur möglich, wenn man für jedes Doppelsalz die vollständig heterogenen Gleichgewichte seiner Komponenten in Lösung oder Schmelze bestimmt, sich also die Kenntnis des Einflusses aller äussern Faktoren verschafft und damit die Möglichkeit zur Feststellung wirklich vergleichbarer Zustände.

Kennt man die Gleichgewichte eines Doppelsalzes und seiner Komponenten mit ihren Lösungen, so ist dadurch das Existenzgebiet des Doppelsalzes, sowohl bezüglich der Temperatur, als auch bezüglich der Konzentration der Komponenten des Systems gegeben und damit die für die Charakteristik eines Doppelsalzes wichtigste Eigenschaft, deren Abhängigkeit von den chemischen Eigenschaften der Komponenten in erster Linie klar zu stellen war.

Am einfachsten ergeben sich nun die Gleichgewichtsverhältnisse wasserhaltiger Doppelsalze aus Löslichkeitsbestimmungen; der Weg zur Auffindung der gesuchten Beziehungen zwischen den Eigenschaften (insbesondere dem Existenzgebiet) von Doppelsalzen und denen ihrer Komponenten bestand also in der Untersuchung der Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse ähnlicher Doppelsalze.

Das Versuchsmaterial.

Es handelte sich nun darum, ein geeignetes Versuchsmaterial aufzufinden. Um nach Möglichkeit übersichtliche Verhältnisse zu haben, wollte ich nur solche Doppelsalze vergleichen, denen allen eine Komponente gemeinsam ist, während die andere Komponente einer Reihe von chemisch möglichst verwandten Stoffen angehört. An derartigen Doppelsalzen — die ich als „analoge“ bezeichnen möchte — ist nun kein Mangel; so z. B. können die Glieder der Alaunreihe $KR'''(SO_4)_2 . 12 H_2O$ ($R''' = Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ti^{\cdot\cdot\cdot}$, $Vd^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot\cdot}$, $Rh^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ir^{\cdot\cdot\cdot}$), die entsprechenden Ammoniumalaune, die vielfach untersuchten Doppelsalze $K_2R^{\cdot\cdot}(SO_4)_2 . 6 H_2O$ ($R^{\cdot\cdot} = Zn$, Fe, Cr, Vd, Co, Ni, Mn, Cd) als

analoge Doppelsalze im angegebenen Sinne bezeichnet werden. Trotzdem sind sie für die hier verfolgten Zwecke nicht geeignet, denn bei den meisten dieser sehr stabilen Verbindungen liegen die Temperaturgrenzen ihres Existenzgebietes, speziell ihre Bildungstemperatur nicht in experimentell zugänglichen Gegenden, was doch durchaus erforderist, wenn es sich um Vergleiche verschiedener Existenzgebiete handelt.

Dagegen erwies sich die Doppelsalzreihe $Na_2R''(SO_4)_2.xH_2O$ als geeignetes Material.

Bei einer Untersuchung des Natriumkupfersulfats[1]) hatte ich dessen Bildungstemperatur zu 16·7° gefunden, während nach den Angaben van't Hoffs und Bakhuis Roozebooms die Bildungstemperatur des Natriummagnesiumsulfats bei 22° liegt. Hieraus, sowie aus wenigen Andeutungen in der Literatur schloss ich, dass die Natriumdoppelsulfate der Vitriole alle ihre Bildungstemperatur in experimentell leicht zugänglichen Grenzen hätten. Nachdem einige Vorversuche diese Folgerung bestätigt hatten, konnte mit diesen analogen Doppelsalzen die Arbeit aufgenommen werden.

Als „Vitriole" bezeichnet man eine Reihe von Sulfaten zweiwertiger Metalle, die miteinander in isomorphen oder isodimorphen Mischungen kristallisieren und mit Kalium- und Ammoniumsulfat zu analogen Doppelsalzen vom Typus $M''R_2^{\cdot}(SO_4)_2.6H_2O$ zusammentreten, die wiederum durch ausgezeichnete Isomorphie charakterisiert sind.

Folgende Salze lassen sich dieser Gruppe einordnen:

$MgSO_4.7H_2O - ZnSO_4.7H_2O - NiSO_4.7H_2O - CoSO_4.7H_2O - FeSO_4.7H_2O,$
$MnSO_4.7H_2O - VdSO_4.7H_2O - CrSO_4.7H_2O - CuSO_4.5H_2O - CdSO_4.{}^8/_3H_2O.$

Fast alle kristallisieren also bei niedriger Temperatur mit 7 Molen Wasser, und auch vom Kupfersulfat und Kadmiumsulfat mit ihrem normalerweise abweichenden Wassergehalt lassen sich wenigstens labile Hydrate mit 7 Molen Wasser herstellen.

Über die Doppelsalze dieser Sulfatreihe mit Natriumsulfat war bisher nur wenig bekannt, was leicht erklärlich ist, wenn man berücksichtigt, dass diese Salze nur bei höhern Temperaturen aus ihren Lösungen rein auskristallisieren. Sichergestellt war die Existenz der Natriumsulfatdoppelsalze mit Magnesiumsulfat, Ferrosulfat und Mangansulfat. Wesentlich weniger bestimmt lauteten die Angaben über die Doppelsalze mit Zink-, Kupfer- und Kadmiumsulfat.

Es ist nun von van't Hoff festgestellt worden, dass im allgemeinen Doppelsalzbildung unter Wasserabspaltung aus den Komponenten bei

[1]) Diese Zeitschr. **42**, 1 (1903).

steigender, unter Wasseraufnahme bei fallender Temperatur stattfindet; da nun aus Analogiegründen bei der erwähnten Salzreihe überall Wasserabspaltung stattfinden muss, so war zu erwarten, dass das Existenzgebiet aller Doppelsalze bei höherer Temperatur läge als das des Komponentengemisches. Dies traf in der Tat zu. Für die Darstellung der Doppelsalze ergab sich daraus, dass diejenigen, welche bei Zimmertemperatur nicht zu erhalten waren, sich beim Erwärmen bilden mussten. — Die Beschreibung von Darstellung und Eigenschaften der einzelnen Salze folgt weiterhin.

Beim Natriummagnesiumsulfat sind die Löslichkeitskurven bereits von Bakhuis Roozeboom, beim Natriumkupfersulfat von mir festgestellt worden. Auszuschliessen waren von der Untersuchung von vornherein die Chromo- und Vanadinsalze wegen ihrer überaus grossen Oxydierbarkeit. Demnach verblieben noch die Natriumsulfatdoppelsalze der Sulfate von $Fe^{\cdot\cdot}$—$Co^{\cdot\cdot}$—$Ni^{\cdot\cdot}$—$Zn^{\cdot\cdot}$—$Cd^{\cdot\cdot}$—$Mn^{\cdot\cdot}$. Von diesen musste ich schliesslich auf das Mangansalz — trotz seiner besonders interessanten Verhältnisse — verzichten, weil ich keine hinreichend schnell ausführbare und genaue Methode zur Analyse der Lösungen finden konnte.

Versuchsmethoden.

Zur vollständigen Ermittlung der Gleichgewichtsverhältnisse des Doppelsalzes AB und seiner Komponenten A und B neben gesättigter Lösung sind verschiedene Löslichkeitskurven festzustellen. Im Temperaturintervall, wo festes Doppelsalz neben Lösung nicht auftritt, besteht nur eine Löslichkeitslinie: Gleichzeitige Sättigung an A und B. Im Temperaturintervall, wo festes Doppelsalz auftreten kann, bestehen zwei Löslichkeitslinien: 1. Gleichzeitige Sättigung an AB und A; 2. Gleichzeitige Sättigung an AB und B. Diese drei Löslichkeitslinien wurden für alle Systeme ermittelt, und dazu kam noch die Löslichkeitslinie für reines Doppelsalz, deren Kenntnis für den Vergleich notwendig ist.

Als obere Temperaturgrenze für die Versuche wurde allgemein 40° festgesetzt, weil oberhalb dieser Temperatur keine Besonderheiten mehr zu erwarten waren; nach unten hin wurden die Versuche bis zu den kryohydratischen Temperaturen fortgesetzt.

Obwohl nun die Löslichkeitsbestimmungen selbst die Bildungstemperaturen, Umwandlungspunkte usw. als Schnittpunkte von Löslichkeitslinien ergeben, wurden diese besondern Punkte noch besonders dilatometrisch oder thermometrisch festgestellt, zum Teil, um die Löslich-

keitsbestimmungen zu kontrollieren, zum Teil, um für die Löslichkeitsbestimmungen vorläufige Anhaltspunkte zu haben.

Über die Versuchstechnik ist nur wenig zu sagen. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden durch Schütteln von gewogenen Salz- und Wassermengen im Thermostaten ausgeführt. Zum Schütteln wurde entweder eine horizontale Welle oder der früher[1]) von mir beschriebene schiefe Rührer benutzt. Die Schütteldauer betrug meistens mehr als 20 Stunden, nur die Versuche bei 0—10° konnten nicht solange fortgesetzt werden. Die Filtration der Lösungen erfolgte durchweg vollständig unter Wasser durch einen mit Watte verschlossenen Heber; alle Lösungen wurden gewogen.

Die dilatometrischen und thermometrischen Bestimmungen sind nach den Angaben von van't Hoff in seinen: „Vorlesungen über die Bildung und Spaltung von Doppelsalzen", ausgeführt.

Die Resultate der Löslichkeitsbestimmungen sind auf drei Weisen berechnet worden[2]):

1. 100 g Lösung enthalten a g A und b g B;
2. 100 g Wasser lösen c g A und d g B;
3. 100 Mole Wasser lösen e Mole A und f Mole B.

Solange nur ein Bodenkörper vorhanden ist, wird Sättigung durch Gegenwart des festen Stoffes nach hinreichend langer Schütteldauer gewährleistet. Anders liegt der Fall bei zwei Bodenkörpern; hier kann es vorkommen, dass der eine Bodenkörper völlig verschwindet, ohne dass dies ohne weiteres zu erkennen ist. Für alle diese Fälle — die grosse Mehrzahl — wurde eine Kontrollrechnung ausgeführt, indem man mit Hilfe der Zusammensetzung der Lösung und der ursprünglich angewandten Substanzmengen (die deswegen gewogen wurden!) berechnete, wieviel von beiden Bodenkörpern noch vorhanden war. Nur wenn die Rechnung einen erheblichen Überschuss an beiden festen Stoffen ergab, wurde die Lösung als gesättigt betrachtet. Es ist nicht erforderlich, den Modus der einfachen Kontrollrechnung mitzuteilen; auch die Resultate der Kontrollrechnungen sind fortgelassen und ebenso die Beschickungen der Apparate und die direkt gefundenen Analysenzahlen, da allen diesen Angaben objektives Interesse nicht zukommt[3]).

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **41**, 379 (1904).

[2]) In den Tabellen sind die Zahlen zuerst so angegeben, wie sie beim Rechnen mit vierstelligen Logarithmen erhalten werden. Die Mittelwerte sind meist so gekürzt, dass nur die letzte Stelle unsicher ist.

[3]) Genaue Beschreibungen des benutzten Apparats, sowie die Kontrollrechnungen und die dazugehörigen Zahlen finden sich in den Dissertationen von A. Gumperz, Berlin 1904 und H. Wetzel, Berlin 1905.

Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse der bei allen Doppelsalzen möglichst gleichförmig durchgeführten Bestimmungen sind in der folgenden Reihenfolge mitgeteilt:

1. Darstellung und Analyse des Doppelsalzes;
2. Löslichkeitstabellen;
3. Graphische Darstellung;
4. Umwandlungsgleichung;
5. Umwandlungspunkte.

Die Bedeutung der Tabellen ergibt sich unmittelbar aus ihren Überschriften; notwendig ist jedoch eine nähere Erläuterung der Zeichnungen, die hier vorweggenommen sei, weil sie für die Figuren 1—6 gleichmässig gilt.

Es sind in den Figuren 1—6 nicht nur die experimentell festgestellten Löslichkeitslinien der Doppelsalzgleichgewichte und die dazu gehörigen vielfachen Punkte eingetragen, sondern auch die Löslichkeitslinien der Komponenten (gestrichelt), zum Teil nach eigenen, zum Teil nach Bestimmungen anderer Autoren; ferner sind auch zur Abrundung des Bildes die Gefrierpunktskurven (schematisch) eingezeichnet[1]).

Die Temperaturachse OT ist senkrecht gestellt. Das Feld links von OT bezieht sich auf den Gehalt der Lösungen an Metallsulfat, $M''SO_4$ (Buchstaben ohne Index), das Feld rechts von OT bezieht sich auf den Gehalt an Natriumsulfat (Buchstaben mit Index). Die mit den gleichen (durch Indizes unterschiedenen) Buchstaben bezeichneten Kurven gehören derselben Lösung an. Auf der Temperaturachse ist $1^0 = 1{\cdot}33$ mm, und auf der Konzentrationsachse 1 Mol $= 6{\cdot}66$ mm.

AB ist die Löslichkeitslinie von $M''SO_4$ vom kryohydratischen Punkte A an; OA ist die (schematische) Gefrierpunktskurve der Lösungen von $M''SO_4$ steigender Konzentration. CDE ist die Löslichkeitskurve des Natriumsulfats, und zwar vom kryohydratischen Punkte C ($-1{\cdot}2^0$) an bis zum Umwandlungspunkte D für 10-Hydrat, von D bis E für Anhydrid. OC stellt die durch Natriumsulfat hervorgerufenen Gefrierpunktsdepressionen (schematisch) dar.

Im übrigen bezieht sich:

FG und $F'G'$ auf gleichzeitige Sättigung an $M''SO_4$ und $Na_2SO_4 . 10H_2O$;

GH und $G'H'$ auf gleichzeitige Sättigung an Doppelsalz und $M''SO_4 . xH_2O$;

[1]) Diese Erläuterungen gelten auch für das Löslichkeitsdiagramm des Kupfer-Natriumsulfats: Diese Zeitschr. **42,** 1 (1903).



MJ und $M'J'$ auf Sättigung an reinem Doppelsalz;

GK und $G'K'$ auf gleichzeitige Sättigung an Doppelsalz und $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$;

KL und $K'L'$ auf gleichzeitige Sättigung an Doppelsalz und Na_2SO_4;

$F(F')$ ist der kryohydratische Punkt der an $M''SO_4 . xH_2O$ und $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$ gesättigten Lösung;

$G(G')$ ist der Punkt, bei dem zuerst festes Doppelsalz neben Lösung auftritt (Bildungstemperatur); hier sind im Gleichgewicht: Doppelsalz, $M''SO_4 . xH_2O$, $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$ und gesättigte Lösung;

$M(M')$ ist der Endpunkt des Umwandlungsintervalls; von hier an aufwärts existieren gesättigte Lösungen, die als Bodenkörper reines Doppelsalz haben;

$K(K')$ ist der Umwandlungspunkt des Natriumsulfat-10-Hydrats in Anhydrid in Gegenwart von Doppelsalz;

FP und $F'Q$ sind die (schematischen) Gefrierpunktslinien der Lösungen, die an $Na_2SO_4 . 10\,H_2O\,(FP)$ oder $M''SO_4 . xH_2O\,(F'Q)$ gesättigt sind und steigende Mengen des andern Salzes enthalten, bis zur Sättigung an beiden Salzen in $F(F')$.

Die Besonderheiten einzelner Figuren werden bei den einzelnen Salzen erwähnt werden.

1. Das Kobalt—Natriumsulfat.

(Bearbeitet von **H. Wetzel.**)

a. Der Weg, der zur Auffindung dieses Salzes führte, ist bereits oben angedeutet worden; demnach wurde das Salz dargestellt aus äquimolekularen Mengen von Kobaltsulfat und Natriumsulfat bei 25°. Das beim Zusammenschmelzen der Komponenten entstehende homogene hellrote Produkt wurde im Warmwassertrichter abgesaugt und mit Alkohol und Äther getrocknet. Die Zusammensetzung ist:

$$CoNa_2(SO_4)_2 . 4\,H_2O.$$

	Berechnet:		Gefunden:					
CoO	65	20·33%	20·36	20·34	20·71	20·13	20·16	20·35%
Na_2O	62	16·81	16·75	16·83	16·53	16·82	16·61	16·78
$2\,SO_3$	160	43·43	43·51	43·44	43·40	43·49	43·35	43·47
$4\,H_2O$	72	19·49	19·38	19·39	19·36	19·54	19·88	19·30

Die Bildung dieses Doppelsalzes erfolgt also — ganz analog der des Astrakanits — nach der Gleichung:

$$CoSO_4 . 7\,H_2O + Na_2SO_4 . 10\,H_2O = CoNa_2(SO_4)_2 . 4\,H_2O + 13\,H_2O.$$

Die genaue Umwandlungsgleichung folgt weiter unten.



b. Löslichkeitstabellen.

α. Kobaltsulfat, $CoSO_4 . 7 H_2O$. Die Löslichkeit dieses Salzes ist von Tobler[1]) bestimmt worden, aus dessen Zahlen dann Mulder[2]) durch Kombination mit eigenen Bestimmungen eine vollständige Löslichkeitstabelle ableitete. Mulders Angaben weichen von den Toblerschen ziemlich erheblich ab, und deswegen wurde die Löslichkeit des Kobaltsulfats von neuem bestimmt.

Tabelle 1.

Löslichkeit des Kobaltsulfat-7-Hydrats von 0—40°.

Temperatur	I. 100 g Lösung enthalten $CoSO_4$ in g	II. 100 g H_2O lösen $CoSO_4$ in g	III. 100 Mole H_2O lösen Mole $CoSO_4$	IV. 100 Mole H_2O lösen Mole $CoSO_4$ Mittelwerte
0°	20·35 20·35 20·30	25·55 25·55 25·48	2·963 2·963 2·954	2·958
5°	21·88 21·90 21·89 21·92	28·01 28·04 28·02 28·07	3·249 3·252 3·250 3·255	3·251
10°	23·37 23·38 23·57 23·27	30·51 30·52 30·83 30·33	3·539 3·540 3·576 3·517	3·540
15°	24·83 24·84	33·04 33·05	3·831 3·832	3·831
20°	26·58 26·59	36·20 36·22	4·198 4·201	4·199
25°	28·16 28·17 28·35 28·27	39·20 39·21 39·57 39·41	4·546 4·547 4·589 4·570	4·56
30°	29·76 29·74 29·61	42·38 42·33 42·07	4·912 4·909 4·887	4·903
35°	31·44 31·39 31·29 31·49	45·86 45·82 45·53 45·98	5·319 5·310 5·280 5·331	5·310
40°	32·81 32·82	48·84 48·86	5·663 5·666	5·664

Diese Zahlen stimmen mit den Toblerschen ziemlich gut überein, mit Ausnahme eines Wertes von Tobler (bei 29°), der aus der Lös-

[1]) Lieb. Ann. **95**, 193.

[2]) Scheikundige Verhandel. 1864, 68; zitiert in Comey, Dictionary of Solubilities p 427.

lichkeitslinie ganz herausfällt. Mulders Zahlen sind durchweg etwas niedriger; die Ursache hierfür liess sich nicht feststellen.

Die Löslichkeitslinien von Mulder und Tobler für das Kobaltsulfat verlaufen auch oberhalb 40° fast geradlinig (ohne Knick). Nun hatte aber bereits Marignac[1]) gefunden, dass sich zwischen 40 und 50° aus Lösungen das 6-Hydrat ausscheidet; es müsste sich demnach in dieser Gegend — vielleicht schon unter 40° — ein Knick in der Löslichkeitskurve zeigen. Da die Löslichkeitslinie unter 40° glatt verläuft, so wurde der Umwandlungspunkt:

$$CoSO_4 . 7\,H_2O \rightleftarrows CoSO_4 . 6\,H_2O + H_2O$$

thermometrisch und dilatometrisch aufgesucht. Nach der ersten Methode zeigte sich eine Umwandlung bei 40·6°, nach der zweiten bei 40·8°. — Demnach findet der Übergang von 7-Hydrat in 6-Hydrat bei etwa 40·7° statt; er kommt somit für die hier ausgeführten Bestimmungen nicht in Betracht.

β. Tabelle 2.

Löslichkeit eines Gemisches von Kobaltsulfat-7-Hydrat und Natriumsulfat-10-Hydrat von 0—10° (FG und $F'G'$).

Temp.	I. 100 g Lösung enthalten		II. 100 g Wasser lösen		III. 100 Mole Wasser lösen		IV.[2]). Mittelwerte von III	
	$CoSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$CoSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$CoSO_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole	$CoSO_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole
0°	16·61	7·61	21·92	10·04	2·542	1·272	2·54	1·27
	16·52	7·66	21·79	10·10	2·527	1·279		
5°	17·41	9·61	23·85	13·17	2·761	1·668	2·77	1·67
	17·52	9·58	24·03	13·14	2·787	1·664		
10°	17·88	11·71	25·39	16·63	2·945	2·106	2·94	2·11
	17·91	11·75	25·43	16·70	2·949	2·116		

Die Löslichkeitskurve des Gemisches der Einzelsalze findet ihren untern Endpunkt im kryohydratischen Punkte des Komponentengemisches (F); nach oben ist sie durch Auftreten von festem Doppelsalz begrenzt (G, G').

γ. Die Löslichkeit des reinen Doppelsalzes (siehe Tabelle 3, Seite 397) lässt sich nach unten hin verfolgen bis zum Endpunkte des Umwandlungsintervalls; nach oben findet die Kurve ihr natürliches Ende dort, wo sich das Doppelsalz ganz oder teilweise entwässert. Sie wurde nur bis 40° verfolgt.

[1]) Ann. Chim. Pharm. **97**, 247. — Oeuvres compl. I, 391.

[2]) In den Kolumnen I—III sind nicht alle ausgeführten und brauchbaren Bestimmungen aufgenommen, so dass bisweilen die Mittelwerte unter IV etwas von den aus den hier angeführten Zahlen berechneten abweichen.



Tabelle 3.

Löslichkeit von Kobalt-Natriumsulfat von 20—40° (*MJ* und *M' J'*).

Temp.	I. 100 g Lösung enthalten		II. 100 g Wasser lösen		III. 100 Mole Wasser lösen		IV. Mittelwerte von III	
	$CoSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$CoSO_4$ g	Na_3SO_4 g	$CoSO_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole	$CoSO_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole
20°	17·59	16·35	26·63	24·75	3·092	3·135	3·09	3·15
	17·55	16·41	26·58	24·85	3·086	3·147		
	17·61	16·54	26·74	25·12	3·100	3·181		
25°	16·99	15·75	25·26	23·42	2·933	2·996	2·95	2·97
	17·12	15·65	25·47	23·23	2·957	2·948		
30°	15·91	14·85	22·98	21·45	2·668	2·716	2·70	2·74
	15·91	14·95	23·01	21·61	2·672	2·737		
	16·12	14·99	23·40	21·76	2·716	2·756		
35°	15·69	14·55	22·52	20·87	2·616	2·643	2·62	2·64
	15·68	14·56	22·48	20·88	2·610	2·644		
	15·78	14·51	22·64	20·81	2·629	2·636		
40°	14·93	14·12	21·04	19·90	2·443	2·521	2·46	2·53
	14·82	14·32	20·91	20·21	2·429	2·559		

δ. Tabelle 4.

Löslichkeit von Doppelsalz + Kobaltsulfat-7-Hydrat von 18·5—40° (*GH* und *G' H'*).

Temp.	I. 100 g Lösung enthalten		II. 100 g Wasser lösen		III. 100 Mole Wasser lösen		IV. Mittelwerte	
	Co_4SO_4 g	Na_2SO_4 g	$CoSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$CoSO_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole	$CoSO_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole
18·5°	18·75	15·61	28·61	23·82	3·318	3·016	3·32	3·02
20°	19·32	15·12	29·47	23·06	3·418	2·921	3·41	2·92
	19·28	15·08	29·37	22·97	3·406	2·910		
25°	20·41	13·62	30·94	20·64	3·588	2·615	3·56	2·61
	20·21	13·58	30·52	20·51	3·540	2·597		
30°	21·61	11·99	32·55	18·06	3·774	2·287	3·79	2·30
	21·72	12·10	32·84	18·28	3·809	2·316		
35°	22·81	10·35	34·12	15·48	3·958	1·961	3·95	1·98
	22·71	10·51	34·01	15·74	3·944	1·993		
40°	24·13	9·11	36·13	13·65	4·191	1·728	4·18	1·74
	23·98	9·21	35·89	13·78	4·162	1·746		

Diese Löslichkeitslinie beginnt im Umwandlungspunkt (*G*) und endet dort, wo an Stelle von $CoSO_4 . 7H_2O$ das 6-Hydrat auftritt. Da in Abwesenheit von Doppelsalz der Übergang 7-Hydrat → 6-Hydrat bei 40·7° eintritt (vgl. oben), so ist in Gegenwart von Doppelsalz in der Gegend von 40°, weil der Fremdstoff Doppelsalz diesen Punkt herabdrückt. Vielleicht ist schon bei 40° neben Doppelsalz 6-Hydrat Bodenkörper.

ε. Tabelle 5.

Löslichkeit von Doppelsalz + Natriumsulfat-10-Hydrat von 18·5—32° und von Doppelsalz + Natriumsulfatanhydrid von 32—40° (*G K L* und *G' K' L'*).

Temp.	I. 100 g Lösung enthalten		II. 100 g Wasser lösen		III. 100 Mole Wasser lösen		IV. Mittelwerte von III	
	$CoSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$CoSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$CoSO_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole	$CoSO_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole
18·5°	16·87	16·97	25·50	25·65	2·957	3·248	2·96	3·25
20°	15·41	18·12	23·18	27·26	2·689	3·453	2·69	3·45
25°	10·51 10·74	23·31 23·21	15·88 16·26	35·22 35·14	1·842 1·885	4·461 4·451	1·86	4·46
30°	6·01	28·67	9·20	43·74	1·067	5·539	1·07	5·54
35°	4·51 4·61	32·12 32·17	7·117 7·29	50·69 50·89	0·825 0·846	6·426 6·445	0·835	6·44
40°	4·81 4·65	31·81 31·75	7·589 7·323	50·19 50·00	0·880 0·849	6·356 6·333	0·864	6·34

Neben Doppelsalz ist vom Umwandlungspunkt (*G*) aufwärts zunächst Natriumsulfat-10-Hydrat Bodenkörper. Dieses geht bekanntlich allein bei 32·6°, in Gegenwart von Doppelsalz aber schon bei 31·5° in Anhydrid über (vgl. unten); demnach ist oberhalb 31·5° neben Doppelsalz Natriumsulfatanhydrid vorhanden. Die Linie wurde bis 40° verfolgt.

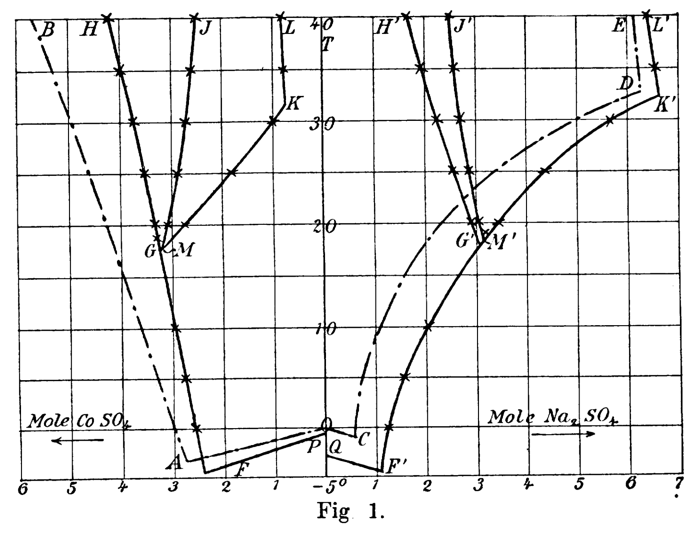


Fig 1.

c. Die graphische Darstellung der bestimmten Löslichkeitslinien ist in Fig. 1 gegeben. Die Löslichkeitslinie des Natriumsulfats ist hier —

wie überall — nach den Bestimmungen von Löwel[1]) gezeichnet. Im übrigen ist den Erläuterungen von S. 393 u. 394 nichts hinzuzufügen.

d. Aus der graphischen Darstellung lässt sich die Löslichkeit von Kobaltsulfat und Natriumsulfat beim Umwandlungspunkte und hieraus die genaue Umwandlungsgleichung — unter Berücksichtigung der entstehenden Lösung — ableiten.

Bei der Bildungstemperatur des Doppelsalzes — 17·5° — ist die Zusammensetzung der gesättigten Lösung in Molen:

$$100\,H_2O - 3{\cdot}12\,Na_2SO_4 - 3{\cdot}3\,CoSO_4.$$

Hieraus ergibt sich die Umwandlungsgleichung:

$$Na_2SO_4 . 10\,H_2O + 1{\cdot}027\,CoSO_4 . 7\,H_2O = 0{\cdot}535\,Na_2SO_4 . CoSO_4 . 4\,H_2O + 0{\cdot}149\,(100\,H_2O + 3{\cdot}12\,Na_2SO_4 + 3{\cdot}3\,CoSO_4).$$

Eine zweckmässigere Form gewinnt man durch einige Umrechnungen, nämlich:

$$Na_2SO_4 . 10\,H_2O + CoSO_4 . 7\,H_2O = 0{\cdot}521\,Na_2SO_4 . CoSO_4 . 4\,H_2O + 0{\cdot}026\,Na_2SO_4 . 10\,H_2O + 0{\cdot}145\,(100\,H_2O + 3{\cdot}12\,Na_2SO_4 + 3{\cdot}3\,CoSO_4).$$

Man erkennt hieraus, dass bei der Doppelsalzbildung Natriumsulfat abgespalten wird, wenn man von äquivalenten Salzmengen ausgeht.

e. Die Umwandlungstemperaturen. Es ist bereits erwähnt worden, dass nach Möglichkeit alle besondern Punkte der untersuchten Systeme zur Kontrolle der Löslichkeitsbestimmungen thermometrisch oder dilatometrisch besonders festgestellt wurden.

α. Die Bildungstemperatur des Kobalt—Natriumsulfats ergab sich thermometrisch zu 17·3° und dilatometrisch zu 17·5°. Der letztere Wert, der mit dem erstern und mit dem Schnittpunkt der Löslichkeitskurven (G, G') hinreichend übereinstimmt, ist jedenfalls der sicherste, da nach dem thermometrischen Verfahren (bei Abkühlung) die Zahlen wohl immer etwas zu niedrig ausfallen.

β. Für die Umwandlungstemperatur des Natriumsulfat-10-Hydrats in Anhydrid in Gegenwart von Doppelsalz ergab sich thermometrisch die Zahl 31·4 und dilatometrisch 31·6°, wieder in Übereinstimmung mit dem Schnittpunkt der Löslichkeitskurven (K, K').

γ. Die kryohydratischen Punkte wurden aus praktischen Gründen nur thermometrisch bestimmt. Für Kobaltsulfat-7-Hydrat ergab sich die kryohydratische Temperatur zu — 3·0°, während für ein Gemisch von Kobaltsulfat-7-Hydrat und Natriumsulfat-10-Hydrat der kryohydratische Punkt bei — 4·5° liegt. Im allgemeinen setzt sich bei diesen Salzen die kryohydratische Temperatur der Gemische ungefähr additiv zusammen aus denen der Komponenten.

[1]) Nach Comey, Dictionary of solubilities p. 452.

2. Das Nickel—Natriumsulfat.

(Bearbeitet von **H. Wetzel**.)

a. Die Darstellung dieses Salzes erfolgte durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen der Komponenten bei 30°; es wurde so — nach dem Trocknen — als hellgrünes Kristallpulver erhalten. Seine Zusammensetzung entspricht nach den folgenden Analysenwerten der Formel: $NiNa_2(SO_4)_2 . 4\,H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:			
NiO	20·25%	20·24	20·26	20·27	20·19%
Na_2O	16·84	16·82	16·83	16·82	16·81
$2\,SO_3$	43·40	43·42	43·36	43·35	43·43
$4\,H_2O$	19·52	19·52	19·55	19·64	19·49

Die Bildung des Doppelsalzes verläuft demnach — analog wie beim Kobalt und Magnesium — nach der Gleichung:

$$NiSO_4 . 7\,H_2O + Na_2SO_4 . 10\,H_2O = NiNa_2(SO_4)_2 . 4\,H_2O + 13\,H_2O.$$

b. Löslichkeitstabellen.

α. Nickelsulfat, $NiSO_4 . 7\,H_2O$. Die Löslichkeit dieses Salzes ist von Tobler[1]) und Mulder[1]) bestimmt worden. Neuerdings sind die verschiedenen Hydrate des Nickelsulfats und ihre Löslichkeitslinien eingehend von Steele und Johnson[2]) untersucht worden, deren Werte von denen der ältern Autoren etwas abweichen. In der folgenden Tabelle sind die scheinbar sehr zuverlässigen Zahlen von Steele und Johnson — soweit sie hier in Betracht kommen — auf Mole umgerechnet wiedergegeben.

Tabelle 6.

Löslichkeit von Nickelsulfat-7-Hydrat und Nickelsulfat-6-Hydrat (blau, quadratisch) nach Steele und Johnson.

Nickelsulfat-7-Hydrat			Nickelsulfat-6-Hydrat (blau).		
Temp.	100 g H_2O lösen g $NiSO_4$	100 Mole H_2O lösen Mole $NiSO_4$	Temp.	100 g H_2O lösen g $NiSO_4$	100 Mole H_2O lösen Mole $NiSO_4$
— 5	25·74	3·00	32·3	43·57	5·08
0	27·22	3·17	33	43·35	5·05
9	31·55	3·68	34	43·84	5·11
15	34·19	3·99	35·6	43·79	5·10
22·6	37·90	4·43	44·7	48·05	5·60
30	42·46	4·95			
32·3	44·02	5·13			
33	45·74	5·33			
34	45·5	5·30			

[1]) Vgl. Comey, Dictionary of solubilities, p. 445 ff.

[2]) Journ. Chem. Soc. **85**, 113 (1904).

Bereits bei 31·5° geht das 7-Hydrat in ein blaues, quadratisches 6-Hydrat über, das bei 53·3° durch das isomere grüne, monokline 6-Hydrat abgelöst wird.

β. Tabelle 7.

Löslichkeit des Gemisches von $NiSO_4.7H_2O$ und $Na_2SO_4.10H_2O$ von 0—10° (FG, $F'G'$).

Temp.	I. 100 g Lösung enthalten		II. 100 g Wasser lösen		III. 100 Mole Wasser lösen		IV. Mittelwerte von III	
	$NiSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$NiSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$NiSO_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole	$NiSO_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole
0°	16·94	7·61	22·46	10·09	2·611	1·277	2·61	1·28
5°	17·97	10·83	25·24	15·21	2·937	1·926	2·94	1·93
	18·01	10·87	25·32	15·28	2·947	1·936		
10°	18·97	13·83	28·27	20·61	3·287	2·611	3·29	2·61
	18·97	13·88	28·25	20·67	3·287	2·618		

Die durch die Zahlen dieser Tabelle festgelegte Löslichkeitslinie verläuft vom kryohydratischen Punkt des Gemisches (F, F') bis zur Bildungstemperatur des Doppelsalzes.

γ. Tabelle 8.

Löslichkeit des Nickel-Natriumsulfats von 20—40° (GJ, $G'J'$).

Temp.	100 g Lösung enthalten		100 g Wasser lösen		100 Mole Wasser lösen	
	$NiSO_4$ g	Na_2SO_3 g	$NiSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$NiSO_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole
20°	18·76	17·21	29·31	26·87	3·410	3·404
25°	17·85	16·54	27·33	25·33	3·181	3·208
30°	16·74	15·34	24·64	22·58	2·868	2·861
35°	16·28	14·91	23·66	21·67	2·753	2·744
40°	15·35	14·49	21·88	20·65	2·546	2·616

Die Löslichkeitslinie des reinen Nickeldoppelsalzes lässt sich, da ein Umwandlungsintervall praktisch nicht vorhanden ist (vgl. die Fig. 2), bis zur Bildungstemperatur (G, G') abwärts verfolgen. Ihre obere Grenze findet sie dort, wo Entwässerung eintritt; sie wurde bis 40° realisiert.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Löslichkeitslinie des Doppelsalzes nicht in dem Schnittpunkt der drei übrigen Löslichkeitslinien (Umwandlungspunkt) endet; da aber nach der graphischen Darstellung bei der Bildungstemperatur eine gleiche Anzahl Mole von Na_2SO_4 und $NiSO_4$ in Lösung sind, so fällt praktisch der Endpunkt der Löslichkeitslinie des Doppelsalzes mit der Bildungstemperatur zusammen.

δ.

Tabelle 9.

Löslichkeit des Gemisches von Nickel-Natriumsulfat und Nickelsulfat-7-Hydrat von 18·5—40° (*GH*, *G'H'*).

Temp.	I. 100 g Lösung enthalten		II. 100 g Wasser lösen		III. 100 Mole Wasser lösen		IV. Mittelwerte von III	
	$NiSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$NiSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$NiSO_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole	$NiSO_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole
18·5°	19·65	16·51	30·78	25·86	3·565	3·275	3·56	3·27
	19·58	16·47	30·62	25·75	3·562	3·262		
20°	20·11	16·12	31·53	25·30	3·680	3·204	3·67	3·21
	20·15	16·19	31·65	25·41	3·666	3·217		
25°	21·25	14·73	33·19	23·01	3·862	2·914	3·85	2·92
	21·15	14·81	33·03	23·13	3·843	2·929		
30°	22·65	12·81	35·09	19·85	4·084	2·514	4·07	2·51
	22·55	12·78	34·87	19·80	4·057	2·508		
35°	23·65	10·77	36·06	16·43	4·196	2·081	4·19	2·08
	23·59	10·79	35·96	16·44	4·183	2·082		
40°	24·95	9·37	37·98	14·27	4·419	1·801	4·41	1·81
	24·89	9·41	37·89	14·32	4·408	1·814		

Die durch diese Bestimmungen festgelegte Linie wurde von der Bildungstemperatur des Doppelsalzes (*G*, *G'*) bis 40° (*H*, *H'*) verfolgt. Da zur Zeit, als diese Untersuchung ausgeführt wurde, die Löslichkeitsbestimmungen von Steele und Johnson am Nickelsulfat noch nicht bekannt waren, so war bis 40° überall Nickelsulfat-7-Hydrat als zweiter Bodenkörper gewählt worden, in der Annahme, dass das Nickelsulfat sich dem Kobaltsalz analog verhielte. Nachdem nunmehr feststeht, dass bereits bei 31·5° das blaue 6-Hydrat stabil wird, sind jedenfalls die oben angeführten Bestimmungen bei 35 und 40° nicht mehr ganz korrekt. Es wäre festzustellen gewesen, bei welcher Temperatur in Gegenwart von Doppelsalz das blaue Nickelsulfat-6-Hydrat zuerst auftritt, und dann hätte oberhalb dieser Temperatur das letztere Salz — nicht das 7-Hydrat — als zweiter Bodenkörper angewendet werden müssen. In der Löslichkeitslinie *GH* ist ein Knick nach den vorliegenden Bestimmungen nicht zu erkennen; dies kann entweder seinen Grund darin haben, dass tatsächlich überall die Bildung des 6-Hydrats ausgeblieben war, dass also wirklich eine kontinuierliche Linie vorhanden ist, die nun aber zum Teil — oberhalb 30° etwa — labilen Zuständen entspricht, oder es ist darin begründet, dass der Knick nur schwach ausgebildet ist, so dass er übersehen wird, wenn andere Andeutungen fehlen. Welche von diesen Möglichkeiten zutrifft, wurde nach dem Erscheinen der Arbeit von Steele und Johnson nicht mehr geprüft,

weil ein etwas veränderter Lauf der Löslichkeitslinien für diese Betrachtungen von keinerlei Einfluss sein kann.

ε. Tabelle 10.

Löslichkeit des Gemisches von Nickel-Natriumsulfat und Natriumsulfat-10-Hydrat oder Natriumsulfatanhydrid von 18·5—40°
(GKL, $G'K'L'$).

Temp.	I. 100 g Lösung enthalten		II. 100 g Wasser lösen		III. 100 Mole Wasser lösen		IV. Mittelwerte von III	
	$NiSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$NiSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$NiSO_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole	$NiSO_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole
18·5°	16·81 16·79	18·97 18·89	26·18 26·10	29·54 29·37	3·045 3·037	3·747 3·719	3·04	3·73
20°	15·51 15·46	20·23 20·13	24·13 24·01	31·48 31·25	2·808 2·793	3·987 3·959	2·80	3·97
25°	10·92	24·12	16·81	37·13	1·956	4·703	1·96	4·70
30°	6·40	28·71	9·87	44·25	1·147	5·604	1·15	5·60
35°	4·55 4·54	31·68 31·63	7·14 7·12	49·68 49·51	0·849 0·827	6·292 6·272	0·838	6·28
40°	4·62 4·65	31·38 31·37	7·22 7·27	49·03 49·03	0·840 0·846	6·210 6·210	0·843	6·21

Vom Umwandlungspunkt (G, G') an bis 31·8° (K, K') ist auf dieser Löslichkeitslinie Natriumsulfat-10-Hydrat Bodenkörper; sodann wird es ersetzt durch Natriumsulfatanhydrid.

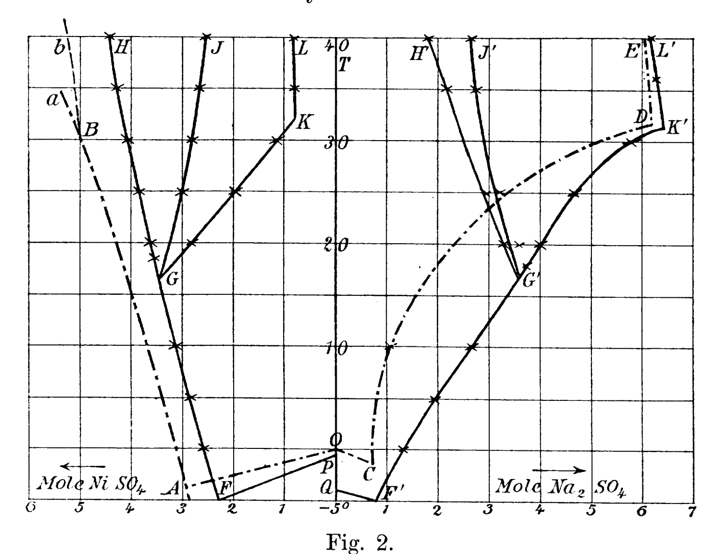


Fig. 2.

c. Die graphische Darstellung der Löslichkeitslinien des Systems $NiSO_4 — Na_2SO_4 — H_2O$ ist in Fig. 2 gegeben, die durch die Erläute-

rungen, S. 393 u. 394, verständlich wird. Die Löslichkeitslinie des Nickelsulfats *ABb* ist nach den oben angeführten Bestimmungen von Steele und Johnson gezeichnet. *AB* ist der stabile, *Ba* der labile Teil der Löslichkeitslinie für das 7-Hydrat; *Bb* bezieht sich auf das blaue, quadratische 6-Hydrat. Aus der Zeichnung ergibt sich, dass bei der Bildungstemperatur des Nickeldoppelsalzes die Konzentration von Natriumsulfat und Nickelsulfat praktisch gleich sind; daraus folgt, dass die Löslichkeitslinie des reinen Doppelsalzes bei der Umwandlungstemperatur die drei andern Löslichkeitslinien schneiden muss, so dass für die Doppelsalze praktisch das Umwandlungsintervall überhaupt fehlt. Dies ist natürlich lediglich Sache des Zufalls und besitzt keinerlei theoretische Bedeutung.

d. Die genaue Umwandlungsgleichung ergibt sich aus der Zusammensetzung der gesättigten Lösung beim Umwandlungspunkte (in Molen): $100\,H_2O \ldots 3{\cdot}5\,Na_2SO_4 \ldots 3{\cdot}5\,NiSO_4$

in folgender Form:

$$Na_2SO_4 . 10\,H_2O + NiSO_4 . 7\,H_2O = 0{\cdot}471\,Na_2Ni(SO_4)_2 . 4\,H_2O + \\ + 0{\cdot}151(100\,H_2O + 3{\cdot}5\,Na_2SO_4 + 3{\cdot}5\,NiSO_4).$$

Dem Fehlen des Umwandlungsintervalls entsprechend, bringt diese Gleichung zum Ausdruck, dass bei der Bildung des Doppelsalzes aus äquimolekularen Mengen der Komponenten bei der Umwandlungstemperatur keine der Komponenten im Überschuss vorhanden ist.

e. Die Umwandlungstemperaturen wurden in der üblichen Weise bestimmt.

α. Die Bildungstemperatur des Nickel—Natriumsulfats war nach der thermometrischen Methode (Abkühlungsversuch) 16·3°, nach der dilatometrischen 16·5°, welcher Wert als der genauere bei der Zeichnung berücksichtigt wurde.

β. Für den Umwandlungspunkt des Natriumsulfat-10-Hydrats in Gegenwart von Doppelsalz wurde thermometrisch 31·7°, dilatometrisch 31·9° gefunden.

γ. Der kryohydratische Punkt des Nickelsulfat-7-Hydrats ergab sich zu — 3·9° in hinreichender Übereinstimmung mit dem Werte — 4·15° von Steele und Johnson.

Der kryohydratische Punkt des Gemisches von $NiSO_4 . 7\,H_2O$ und $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$ liegt bei — 5·1°.

3. Das Ferro—Natriumsulfat.

(Bearbeitet von **J. Koppel.**)

a. Bei der Darstellung dieses Salzes, die durch Zusammenschmelzen der Komponenten bei 25° erfolgen kann, bilden sich leicht basische Ferrisalze durch den Luftsauerstoff. Es ist deswegen zweckmässig, dem Salzgemisch etwas Schwefelsäure zuzusetzen, damit die Oxydationsprodukte gelöst bleiben. Nach dem Trocknen mit Alkohol und Äther ist das fast weisse Doppelsalz ganz luftbeständig. Seine Zusammensetzung ergab sich zu: $FeNa_2(SO_4)_2.4H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:			
$FeSO_4$	41·51%	41·57	41·70	42·12	42·18%
Na_2SO_4	38·82	—	—	38·67	39·00
$4H_2O$ [1]	19·69	—	—	—	—

Die Bildungsgleichung des Ferro-Natriumsulfats lautet demnach:

$$Na_2SO_4.10H_2O + FeSO_4.7H_2O = FeNa_2(SO_4)_2.4H_2O + 13H_2O.$$

b. Löslichkeitstabellen.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen des Ferro—Natriumsulfats treten dadurch Schwierigkeiten ein, dass der Luftsauerstoff, der nicht auszuschliessen ist, geringe Mengen unlöslicher Oxydationsprodukte bildet, die sich durchaus nicht absetzen und auch stets die Filterschicht passieren. Hierdurch wird natürlich die Genauigkeit der Bestimmungen etwas beeinträchtigt. Doch zeigten Parallelversuche mit klaren Lösungen, dass die durch die Trübungen bedingten Fehler nur sehr gering sind, so dass sie vernachlässigt werden können. Welche Umstände mitwirkten, dass gelegentlich völlig klare Lösungen erhalten wurden, konnte nicht ermittelt werden.

Die Analyse der Lösungen erfolgte nach Oxydation des Eisens, durch Fällung von Ferrihydroxyd mit Ammoniak und Bestimmung des Natriumsulfats im Filtrat.

a. Tabelle 11.

Löslichkeit eines Gemisches von Ferrosulfat-7-Hydrat und Natriumsulfat-10-Hydrat von 0—15·5° (*F G*, *F' G'*).

Temp.	100g Lösung enthalten		100 g Wasser lösen		100 Mole Wasser lösen	
	$FeSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$FeSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$FeOS_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole
0°	14·66	5·01	18·25	6·24	2·16	0·791
	14·43	4·86	17·87	6·02	2·12	0·761
15·5°	17·76	11·32	25·05	15·97	2·97	2·02

[1]) Direkte Wasserbestimmungen sind nicht ausführbar, weil bei Temperaturen, bei denen das ganze Wasser entweicht, erhebliche Oxydation eintritt.

Die Löslichkeitslinie geht vom kryohydratischen Punkt (F, F') bis zur Bildungstemperatur des Doppelsalzes.

β. Tabelle 12.

Löslichkeit des Ferro-Natriumsulfats von 21·8—40° (MJ, $M'J'$).

Temp.	100g Lösung enthalten		100 g Wasser lösen		100 Mole Wasser lösen	
	$FeSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$FeSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$FeSO_4$ g	Na_2SO_4 g
21·8°	16·57	15·32	24·34	22·51	2·88	2·85
24·92°	16·28 16·15	15·00 15·26	23·62	22·04	2·80	2·79
34·9° 35°	16·41 16·30	14·98 —	23·91	21·83	2·83	2·77
40°	16·37	15·42	24·01	22·62	2·84	2·87

Die Löslichkeitslinie des reinen Doppelsalzes erstreckt sich abwärts bis 20·5° (M, M'), wo sie auf der Löslichkeitslinie des Systems Doppelsalz und Natriumsulfat ihr Ende findet. Nach oben ist sie begrenzt durch den Umwandlungspunkt des Doppelsalzes in ein niedrigeres Hydrat, der aber nicht erreicht worden ist.

γ. Tabelle 13.

Löslichkeit eines Gemisches von Ferro-Natriumsulfat und Ferrosulfat-7-Hydrat von 18·8—40° (GH und $G'H'$).

Temp.	100g Lösung enthalten		100 g Wasser lösen		100 Mole Wasser lösen	
	$FeSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$FeSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$FeSO_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole
18·8°	18·13	13·80	26·63	20·28	3·16	2·57
23	19·58	12·50	28·82	18·40	3·42	2·33
27	20·97	11·30	30·95	16·68	3·67	2·11
31	22·91	9·71	33·99	14·41	4·03	1·83
35	23·85	9·26	35·66	13·85	4·23	1·76
40	26·32	7·85	39·98	11·92	4·74	1·51

Von der Bildungstemperatur G, G' an wurde die der Tabelle 3 entsprechende Löslichkeitslinie bis 40° verfolgt. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass in der Nähe dieser Temperatur das Ferrosulfat-7-Hydrat eine Umwandlung erleidet, doch war es bisher nicht möglich, diesen Punkt aufzufinden; auch in der Löslichkeitskurve wird er nicht durch eine Unstetigkeit angezeigt.

δ. (Tabelle 14 siehe Seite 407).

Von der Bildungstemperatur des Doppelsalzes (G, G') an ist Natriumsulfat-10-Hydrat neben Doppelsalz bis 31·4° (K, K') Bodenkörper; bei höhern Temperaturen tritt an dessen Stelle Natriumsulfatanhydrid.

Tabelle 14.
Löslichkeit eines Gemisches von Ferro-Natriumsulfat mit Natriumsulfat-10-Hydrat oder Natriumsulfatanhydrid von 18·8—40°
(*G K L* und *G' K' L'*).

Temp.	100 g Lösung enthalten		100 g Wasser lösen		100 Mole Wasser lösen	
	$FeSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$FeSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$FeSO_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole
18·8°	18·23	14·83	27·23	22·16	3·23	2·81
23	13·83	18·04	20·31	26·48	2·41	3·36
28	7·66	24·41	11·28	35·94	1·34	4·56
31	4·58	29·50	6·95	44·75	0·824	5·67
35	4·04	30·49	6·16	46·58	0·731	5·90
40	4·08	30·80	6·27	46·99	0·743	5·96
40	4·11	30·53				

c. Die graphische Darstellung ist nach den bekannten Prinzipien gefertigt (Fig. 3). Für die Löslichkeit des Ferrosulfats sind die folgenden Werte von Tobler[1]) benutzt worden:

Temperatur:	0°	10°	20°	30°	37°	
100 g Wasser lösen:	15·8	19·9	26·0	32·6	36·5	g $FeSO_4$
100 Mole Wasser lösen:	1·87	2·36	3·08	3·86	4·32	Mole $FeSO_4$

Auffallend ist, dass auf der Linie $K'L'$ der Natriumsulfatgehalt ziemlich konstant bleibt und nicht — wie sonst — abnimmt.

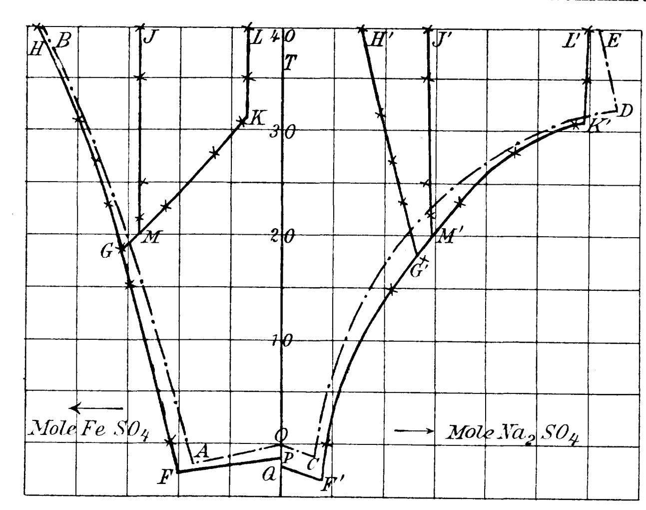


Fig. 3.

d. Zur Berechnung der genauen Umwandlungsgleichung kann man aus der graphischen Darstellung die Zusammensetzung der gesättigten Lösung bei der Bildungstemperatur entnehmen. Sie ist in

[1]) Comey, Dictionary p. 433.

Molen: $100\,H_2O \ldots . 2{\cdot}6\,Na_2SO_4 \ldots . 3{\cdot}15\,FeSO_4$.

Hieraus ergibt sich:

$$Na_2SO_4 . 10\,H_2O + 1{\cdot}083\,FeSO_4 . 7\,H_2O = 0{\cdot}606\,FeSO_4 . Na_2SO_4 . 4\,H_2O + 0{\cdot}152\,(100\,H_2O + 2{\cdot}6\,Na_2SO_4 + 3{\cdot}15\,FeSO_4),$$

oder die übersichtlichere Form:

$$Na_2SO_4 . 10\,H_2O + FeSO_4 . 7\,H_2O = 0{\cdot}56\,FeNa_2(SO_4)_2 . 4\,H_2O + 0{\cdot}077\,Na_2SO_4 . 10\,H_2O + 0{\cdot}14\,(100\,H_2O + 2{\cdot}6\,Na_2SO_4 + 3{\cdot}15\,FeSO_4).$$

Bei äquivalenten Mengen der Komponenten tritt also bei der Bildungstemperatur Natriumsulfat auf.

e. Die Umwandlungstemperaturen.

α. Die dilatometrische Bestimmung der Bildungstemperatur des Ferro—Natriumsulfats ergab den Wert 18·5°, der mit dem Schnittpunkt der Löslichkeitslinien in guter Übereinstimmung ist.

β. In Gegenwart von Ferro—Natriumsulfat erfolgt die Umwandlung $Na_2SO_4 . 10\,H_2O \rightleftarrows Na_2SO_4 + 10\,H_2O$ nach thermometrischer Bestimmung bei 31·4°; bei dieser Temperatur liegt auch der Knick in der Löslichkeitslinie des Systems: Doppelsalz und Natriumsulfat.

γ. Der kryohydratische Punkt des Ferrosulfat-7-Hydrats wurde zu —2·0° gefunden; der kryohydratische Punkt des Gemisches von Ferrosulfat-7-Hydrat mit Natriumsulfat-10-Hydrat ergab sich zu —3·0°.

4. Das Zink—Natriumsulfat.

(Bearbeitet von **A. Gumperz.**)

a. Zur Darstellung des Zink—Natriumsulfats wurden äquivalente Mengen der Komponenten bei 25° zusammengeschmolzen. Man kann zwar das Salz auch bei Zimmertemperatur erhalten, doch ist es zweckmässig, bei höherer Temperatur zu arbeiten, weil man sich dann ausserhalb des Umwandlungsintervalls befindet. Die Zusammensetzung des Doppelsalzes ist nach den folgenden Analysen[1]:

$$ZnNa_2(SO_4)_2\,4\,H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
ZnO	21·67%	21·75	21·69%
Na_2O	16·53	16·58	16·60

[1]) Bei den Analysen des Salzes und der Lösungen wurde zum Teil das Zink als Sulfid gefällt und im Filtrat Natriumsulfat bestimmt, zum Teil wurde durch Trocknen bei 230° die Summe $ZnSO_4 + Na_2SO_4$ ermittelt und sodann das Zink elektrolytisch (aus Kaliumcyanidlösung) abgeschieden. Übrigens hatte schon Graham (Phil. Mag. **6**, 420. 1835) dies Doppelsalz aus Zinksulfat und Natriumbisulfat dargestellt. (Überschüssige Schwefelsäure drückt die Bildungstemperatur herab.)

Berechnet:		Gefunden:	
$2\,SO_3$	42·62%	42·56	42·70%
$4\,H_2O$	19·18	19·19	19·23

Die Bildungsgleichung für das Zink—Natriumsulfat lautet:

$$ZnSO_4 \,.\, 7\,H_2O + Na_2SO_4 \,.\, 10\,H_2O = ZnNa_2(SO_4)_2 \,.\, 4\,H_2O + 13\,H_2O\,.$$

b. Löslichkeitsbestimmungen.

Tabelle 15.

α. Löslichkeit des Gemisches von Zinksulfat-7-Hydrat und Natriumsulfat-10-Hydrat von 0—5° (*FG*, *F′G′*).

Temp.	I. 100 g Lösung enthalten		II. 100 g Wasser lösen		III. 100 Mole Wasser lösen		IV. Mittelwerte von III	
	$ZnSO_4$ %	Na_2SO_4 %	$ZnSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$ZnSO_4$ g-Mole	Na_2SO_4 g-Mole	$ZnSO_4$ g-Mole	Na_2SO_4 g-Mole
0°	27·19	5·35	40·31	7·93	4·50	1·01	4·50	1·01
	27·20	5·32	40·30	7·88	4·497	1·00		
5°	27·73	6·32	42·05	9·58	4·69	1·21	4·71	1·21
	27·98	6·22	42·52	9·45	4·74	1·20		

Nach unten hin liess sich diese Löslichkeitslinie des Gemisches von Zinksulfat und Natriumsulfat nur bis 0° verfolgen, wegen der experimentellen Schwierigkeiten der Löslichkeitsbestimmungen unterhalb 0°. Die Linie ist deswegen auf der Zeichnung bis zu ihrem Endpunkte, dem kryohydratischen Punkte *F, F′* extrapoliert worden.

Tabelle 16.

β. Löslichkeit des Zink-Natriumsulfats von 25—40° (*MJ*, *M′J′*).

Temp.	I. 100 g Lösung enthalten		II. 100 g Wasser lösen		III. 100 Mole Wasser lösen		IV. Mittelwerte von III	
	$ZnSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$ZnSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$ZnSO_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole	$ZnSO_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole
25°	17·67	15·51	26·44	23·21	2·95	2·94	2·94	2·96
	17·44	15·86	26·15	23·78	2·92	3·01		
	17·55	15·63	26·27	23·39	2·931	2·963		
	17·65	15·52	26·41	23·22	2·946	2·943		
30°	17·72	15·75	26·63	23·68	2·97	3·00	2·95	2·97
	17·60	15·52	26·32	23·21	2·936	2·941		
35°	17·56	15·70	26·31	23·52	2·94	2·98	2·94	2·98
	17·62	15·69	26·42	23·53	2·948	2·981		
40°	17·76	15·72	26·70	23·64	2·98	2·99	2·98	2·99
	17·74	15·72	26·66	23·62	2·974	2·99		

Auffällig an dieser Löslichkeitslinie, die ihr unteres Ende im Endpunkte des Umwandlungsintervalls findet, ist ihre Parallelität zur Temperaturachse.

γ. Tabelle 17.

Löslichkeit des Gemisches von Zinksulfat-7-Hydrat (6-Hydrat) und Zink-Natriumsulfat von 10—40° (GH, $G'H'$).

Temperatur	I. 100 g Lösung enthalten		II. 100 g Wasser lösen		III. 100 Mole H_2O lösen		IV. Mittelwerte aus III		
	$ZnSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$ZnSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$ZnSO_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole	$ZnSO_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole	
10°	29·16	7·16	45·79	11·24	5·11	1·42	5·11	1·42	Bodenkörper: Doppelsalz + $ZnSO_4 . 7 H_2O$
15°	30·71	6·41	48·84	10·19	5·45	1·29	5·45	1·29	
	30·69	6·39	48·78	10·16	5·44	1·29			
20°	32·52	5·35	52·34	8·61	5·84	1·09	5·84	1·09	
	32·51	5·37	52·34	8·64	5·84	1·09			
25°	34·39	4·41	56·19	7·21	6·27	0·91	6·27	0·91	
	34·33	—	—	—	—	—			
	34·36	4·42	56·12	7·22	6·26	0·91			
30°	36·24	3·79	60·43	6·32	6·74	0·80	6·76	0·81	
	36·32	3·81	60·67	6·36	6·77	0·81			
35°	38·22	3·28	65·32	5·61	7·29	0·71	7·28	0·71	
	38·15	3·32	65·18	5·67	7·27	0·72			
38°	38·83	2·90	66·64	4·98	7·44	0·63	7·44	0·63	Bodenkörper: Doppelsalz + $ZnSO_4 . 6 H_2O$
40°	38·22	2·81	64·81	4·76	7·23	0·60	7·24	0·60	
	38·30	2·75	64·97	4·66	7·25	0·59			

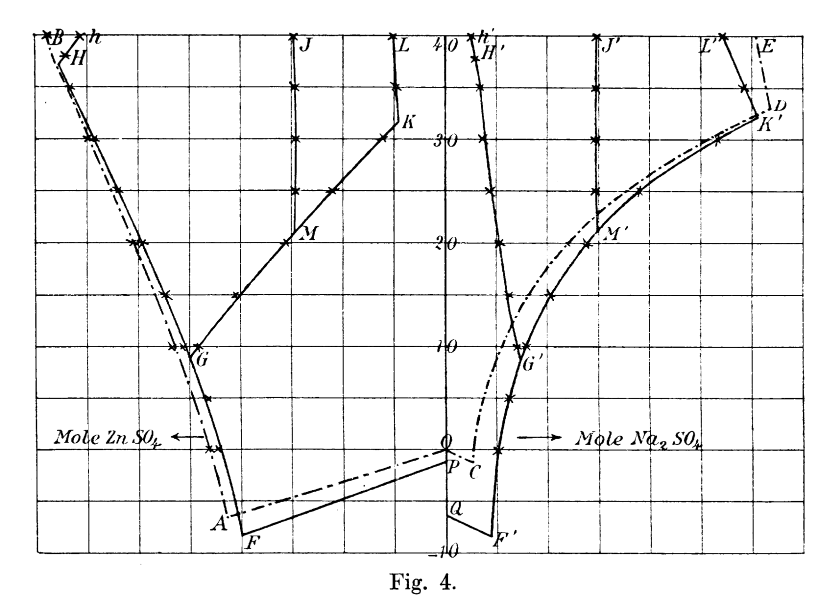


Fig. 4.

Die Bodenkörper dieser bei der Bildungstemperatur beginnenden Löslichkeitslinie sind Doppelsalz und Zinksulfat-7-Hydrat bis 37·4°, wo

das letztere in Gegenwart von Doppelsalz durch 6-Hydrat ersetzt wird. Der Zinksulfatgehalt in diesem System nimmt oberhalb 37·4° erheblich ab, obwohl nach den Löslichkeitsbestimmungen von Callendar und Barnes auch 6-Hydrat eine mit der Temperatur zunehmende Löslichkeit besitzt, deren Temperaturkoeffizient allerdings wesentlich geringer ist, als die des 7-Hydrats (vgl. unter c).

Tabelle 18.

Löslichkeit eines Gemisches von Zink-Natriumsulfat und Natriumsulfat-10-Hydrat (Anhydrid) von 10—40° (GKL, $G'K'L'$).

Temperatur	I. 100 g Lösung enthalten		II. 100 g Wasser lösen		III. 100 Mole H_2O lösen		IV. Mittelwerte aus III		
	$ZnSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$ZnSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$ZnSO_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole	$ZnSO_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole	
10°	27·92	7·90	43·50	12·31	4·854	1·560	4·85	1·565	Bodenkörper: Doppelsalz + $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$
	27·90	7·95	43·49	12·39	4·852	1·570			
15°	24·25	—	—	—	—	—			
	24·03	10·98	36·98	16·89	4·13	2·14	4·12	2·12	
	23·72	10·88	36·26	16·64	4·05	2·11			
	24·25	10·99	37·39	16·81	4·172	2·129			
	24·14	10·74	37·07	16·49	4·14	2·09			
20°	19·09	14·50	28·75	21·83	3·21	2·77	3·21	2·79	
	19·07	14·61	28·75	22·03	3·21	2·79			
	19·21	—	—	—	—	—			
	19·10	14·63	28·82	22·08	3·216	2·797			
25°	13·30	19·96	19·92	29·91	2·22	3·79	2·22	3·785	
	13·32	19·92	19·95	29·84	2·226	3·781			
30°	6·99	27·75	10·71	42·52	1·195	5·39	1·19	5·39	
	6·94	27·76	10·63	42·51	1·186	5·387			
35°	—	30·05	—	—	—	—			Bodenkörper: Doppelsalz + Na_2SO_4.
	5·62	30·00	8·74	46·60	0·97	5·91	0·971	5·91	
	5·61	30·01	8·71	46·62	0·972	5·907			
40°	5·87	—	—	—	—	—			
	5·99	28·65	9·17	43·84	1·02	5·555	1·02	5·555	
	5·98	28·65	9·15	43·83	1·02	5·554			

Von der Bildungstemperatur G an ist auf dieser Löslichkeitslinie bis 31·5° (vgl. unten) Natriumsulfat-10-Hydrat Bodenkörper, neben Doppelsalz; bei höhern Temperaturen tritt neben letzterm Natriumsulfatanhydrid auf.

c. In der graphischen Darstellung (Fig. 4) sind die obigen Löslichkeitsbestimmungen mit den Bezeichnungen von S. 393 u. 394 zusammengestellt. H ist der Umwandlungspunkt $ZnSO_4 . 7\,H_2O \rightarrow ZnSO_4 . 6\,H_2O$ in Doppelsalzgegenwart; Hh, $H'h'$ ist die Löslichkeitslinie des Systems: $ZnSO_4 . Na_2SO_4 . 4\,H_2O + ZnSO_4 . 6\,H_2O$. — Die Löslichkeitslinie des

Zinksulfats ist nach den neuesten Bestimmungen von Callendar und Barnes[1]) gezeichnet, welche folgende Werte angeben.

Bei t^0 lösen	0°	10°	20°	30°	40°	50°	
100 g H_2O	41·85	47·58	54·16	61·86	70·44	76·84	g $ZnSO_4$
100 Mole H_2O lösen	4·667	5·306	6·039	6·898	7·854	8·569	Mole $ZnSO_4$ [2])

Diese Zahlen stimmen bis etwa 30° mit denen von Poggiale[3]) einigermassen überein, weichen aber dann stark ab. Der Umwandlungspunkt $ZnSO_4 . 7 H_2O \rightleftarrows ZnSO_4 . 6 H_2O$ (B) liegt bei etwa 39°.

d. Für die Berechnung der genauen Umwandlungsgleichung entnimmt man der graphischen Darstellung (Fig. 4) die Zusammensetzung der gesättigten Lösung bei der Bildungstemperatur des Doppelsalzes:

$$100 \text{ Mole } H_2O - 1{\cdot}47 \text{ Mole } Na_2SO_4 - 4{\cdot}95 \text{ Mole } ZnSO_4.$$

1. $ZnSO_4 . 7 H_2O + 0{\cdot}607 \, Na_2SO_4 . 10 H_2O = 0{\cdot}441 \, ZnNa_2(SO_4)_2 . 4 H_2O$
$+ 0{\cdot}113 \, (100 H_2O + 1{\cdot}47 \, Na_2SO_4 + 4{\cdot}95 \, ZnSO_4)$ oder:

2. $ZnSO_4 . 7 H_2O + Na_2SO_4 . 10 H_2O = 0{\cdot}441 \, ZnNa_2(SO_4)_2 . 4 H_2O +$
$0{\cdot}393 \, Na_2SO_4 . 10 H_2O + 0{\cdot}113 (100 H_2O + 1{\cdot}47 Na_2SO_4 + 4{\cdot}95 \, ZnSO_4)$.

Aus äquivalenten Mengen der Komponenten scheidet sich demnach bei der Bildungstemperatur festes Natriumsulfat aus.

e. Umwandlungs- und kryohydratische Punkte.

α. Die Bildungstemperatur des Doppelsalzes $ZnNa_2(SO_4)_2 . 4 H_2O$ ergab sich thermometrisch zu 8·7°, in guter Übereinstimmung mit dem Schnittpunkte der Löslichkeitslinien.

β. Die Umwandlungstemperatur von $ZnSO_4 . 7 H_2O$ in $ZnSO_4 . 6 H_2O$ bei Doppelsalzgegenwart, die thermometrisch kaum zu finden ist, konnte dilatometrisch zu 37·4° festgestellt werden. Durch Gegenwart von Doppelsalz wird also dieser Umwandlungspunkt um etwa 1·5° herabgedrückt.

γ. Die Umwandlungstemperatur von $Na_2SO_4 . 10 H_2O$ in $Na_2SO_4 + 10 H_2O$ bei Doppelsalzgegenwart liess sich thermometrisch zu 31·5° bestimmen.

δ. Der kryohydratische Punkt des Zinksulfat-7-Hydrats liegt bei —6·5°; der kryohydratische Punkt des Gemisches von Zinksulfat und Natriumsulfat wurde zu —8·3° gefunden.

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **42**, 117 (1897).

[2]) Aus den Zahlen von Callendar und Barnes berechnet.

[3]) Comey, Dictionary p. 458.

5. Das Kadmium—Natriumsulfat.

(Bearbeitet von **A. Gumperz.**)

a. Dies Doppelsalz ist bereits von v. Hauer[1]) aus einer sehr konzentrierten Lösung seiner Komponenten gewonnen worden. Man erhält es zweckmässig durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen seiner Komponenten bei 30°. Aus Lösungen scheidet es sich in kleinen warzenförmigen Kristallen ab. Seine Zusammensetzung ist nach den Analysen: $CdNa_2(SO_4)_2 . 2\,H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden in %:					
CdO	33·16%	33·24	33·92	33·11	33·20	—	—
Na_2O	16·07	—	—	16·14	16·06	—	—
$2\,SO_3$	41·44	—	—	—	—	41·47	41·45%
$2\,H_2O$	9·33	9·34	9·36	9·30	—	—	—

Im Doppelsalz wurde die Wasserbestimmung durch Trocknen bei 140° ausgeführt. Die Analysen von Doppelsalz und Lösungen erfolgten entweder durch Ausfällen des Metalls als Sulfid und Bestimmung des Na_2SO_4 im Filtrat oder durch Feststellung des Trockenrückstands $CdSO_4 + Na_2SO_4$ und elektrolytische Ausfällung des Kadmiums aus diesem in cyankalischer Lösung. Übrigens wurde auch das Kadmium im Sulfid meist elektrolytisch ausgefällt und als Metall zur Wägung gebracht. (Näheres über die Analyse findet sich in der Dissertation von A. Gumperz.)

b. Löslichkeitsbestimmungen.

Tabelle 19.

α. Löslichkeit von Kadmium-Natriumsulfat von 24—40° (MJ, $M'J'$).

Temp.	I. 100 g Lösung enthalten		II. 100 g Wasser lösen		III. 100 Mole H_2O lösen		IV. Mittelwerte aus III	
	$CdSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$CdSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$CdSO_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole	$CdSO_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole
24°	22·25	15·07	35·49	24·04	3·072	3·047	3·07	3·05
25°	22·42	15·22	35·95	24·41	3·111	3·093	3·10	3·10
	22·36	15·28	35·86	24·50	3·104	3·105		
	22·35	15·26	35·82	24·46	3·097	3·099		
30°	22·55	15·28	36·27	24·57	3·139	3·114	3·14	3·12
	22·55	15·31	36·29	24·64	3·141	3·122		
35°	22·67	15·46	36·64	24·99	3·171	3·167	3·18	3·17
	22·77	15·39	36·82	24·89	3·186	3·154		
	22·65	15·51	36·62	25·09	3·169	3·178		
40°	22·89	15·64	37·24	25·45	3·223	3·225	3·22	3·23
	22·89	15·65	37·24	25·46	3·223	3·226		

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [1] **64**, 477.

Aus technischen Gründen war es nicht möglich, die Löslichkeitslinie des Gemisches von $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ und $Na_2SO_4 . 10 H_2O$, die vom kryohydratischen Punkte F, F' (— 17·7 °) bis zur Bildungstemperatur des Doppelsalzes G (— 14·8 °) verläuft, durch Löslichkeitsbestimmungen genau festzulegen; sie wurde deswegen extrapoliert.

Ihren untern Endpunkt erreicht die Tabelle 19 entsprechende Kurve in M, M', dem Endpunkte des Umwandlungsintervalls, ihr oberes dort, wo das Doppelsalz wasserfrei wird. Dieser Punkt liegt jedenfalls oberhalb 40 °.

Tabelle 20.

β. Löslichkeit des Gemisches von Kadmium-Natriumsulfat und Kadmiumsulfat-$^8/_3$-Hydrat von 0—40 ° (GH, $G'H'$).

Temp.	I. 100 g Lösung enthalten		II. 100 g Wasser lösen		III. 100 Mole H_2O lösen		IV. Mittelwerte aus III	
	$CdSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$CdSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$CdSO_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole	$CdSO_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole
0 °	40·36	4·86	73·68	8·87	6·376	1·124	6·36	1·12
	40·34	4·82	73·55	8·79	6·365	1·114		
	40·26	4·88	73·39	8·89	6·351	1·127		
5 °	40·31	4·70	73·31	8·55	6·345	1·083	6·35	1·10
	40·30	4·83	73·45	8·80	6·357	1·116		
10 °	39·90	5·19	72·66	9·45	6·288	1·198	6·30	1·21
	39·92	5·29	72·87	9·65	6·306	1·224		
15 °	40·28	5·14	73·79	9·42	6·386	1·193	6·38	1·195
	40·25	5·16	73·74	9·45	6·381	1·198		
20 °	40·26	5·17	73·78	9·47	6·385	1·200	6·39	1·20
	40·29	5·15	73·84	9·44	6·390	1·196		
	40·24	—	—	—	—	—		
25 °	39·96	—	—	—	—	—		
	39·98	5·59	73·46	10·27	6·357	1·301	6·38	1·33
	40·09	5·74	74·01	10·60	6·405	1·343		
	39·98	5·74	73·65	10·57	6·374	1·340		
30 °	39·96	5·99	73·93	11·08	6·398	1·404	6·396	1·406
	39·94	6·01	73·90	11·12	6·395	1·409		
35 °	40·27	6·49	75·63	12·20	6·545	1·546	6·49	1·53
	40·04	6·40	74·77	12·49	6·471	1·514		
	39·99	6·42	74·62	12·26	6·458	1·518		
40 °	39·73	7·23	74·91	13·63	6·483	1·727	6·52	1·72
	39·72	7·22	74·87	13·60	6·479	1·724		
	40·06	7·12	75·85	13·48	6·564	1·708		
	40·07	7·15	75·91	13·55	6·570	1·717		

Ihren untern Endpunkt hat diese Löslichkeitslinie bei der Bildungstemperatur des Doppelsalzes G, G' (— 14·8 °); die Zusammensetzung der Lösung an dieser Stelle ist in der folgenden Tabelle gegeben; nach oben wurden die Bestimmungen bei 40 ° abgebrochen. Höchst eigen-

tümlich — und ganz abweichend von den übrigen Salzen — ist es, dass bei zunehmender Temperatur in diesem System der Natriumsulfatgehalt steigt. Bedingt ist dies wohl dadurch, dass der Kadmiumsulfatgehalt mit der Temperatur nur relativ wenig zunimmt.

Tabelle 21.

Löslichkeit des Gemisches von Kadmium-Natriumsulfat und Natriumsulfat-10-Hydrat (oder Anhydrid) von —14·8—40° (GKL, $G'K'L'$).

Temp.	I. 100 g Lösung enthalten		II. 100 g Wasser lösen		III. 100 Mole H_2O lösen		IV. Mittelwerte von III		
	$CdSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$CdSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$CdSO_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole	$CdSO_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole	
—14·8°	40·18	4·60	72·68	8·32	6·290	1·054	6·29	1·05	
0°	37·36	—	—	—	—	—			
	37·24	6·52	66·22	11·59	5·731	1·469	5·74	1·47	
	37·30	6·55	66·43	11·66	5·749	1·477			
5°	35·35	7·42	61·78	12·97	5·346	1·643	5·35	1·64	
10°	32·55	8·70	55·41	14·81	4·795	1·877	4·79	1·87	
	32·51	8·68	55·27	14·76	4·784	1·870			
12°	30·93	9·54	51·96	16·03	4·497	2·031	4·47	2·02	
	30·68	9·49	51·27	15·87	4·437	2·010			
15°	28·10	11·11	46·23	18·28	4·001	2·316	4·03	2·28	
	28·44	10·85	46·85	17·87	4·054	2·265			
	28·40	10·83	46·73	17·82	4·044	2·258			Bodenkörper: Doppelsalz + $Na_2SO_4.10H_2O$
19·8°	22·82	14·00	36·13	22·16	3·127	2·808	3·13	2·81	
20°	22·82	14·61	36·47	23·35	3·516	2·959	3·14	2·98	
	22·59	14·70	36·02	23·44	3·117	2·970			
	22·60	14·70	36·05	23·50	3·120	2·971			
	22·54	14·95	36·28	23·95	3·139	3·036			
	22·80	14·62	36·43	23·36	3·153	2·961			
24°	17·72	18·58	27·82	29·17	2·407	3·696	2·41	3·70	
25°	16·36	19·50	25·51	30·41	2·208	3·853	2·215	3·935	
	16·33	19·98	25·64	31·37	2·219	3·975			
	16·32	19·99	25·63	31·39	2·217	3·977			
30°	9·24	27·81	14·68	44·18	1·270	5·598	1·265	4·59	
	9·18	27·80	14·56	44·11	1·260	5·590			
35°	8·29	29·43	13·32	47·25	1·152	5·987	1·15	5·96	
	8·24	29·28	13·20	46·87	1·142	5·940			
40°	10·35	28·38	16·89	46·32	1·462	5·870	1·41	5·86	Bodenkörper: Doppelsalz + Na_2SO_4
	9·83	28·44	15·92	46·07	1·378	5·838			
	9·81	28·59	15·93	46·41	1·378	5·881			

Vom Beginne der Löslichkeitskurve dieses Systems (G, G') —14·8° bis 31° (K, K') ist neben Doppelsalz Natriumsulfat-10-Hydrat Bodenkörper, von da an aufwärts Natriumsulfatanhydrid. Auffällig gross ist die Löslichkeitsabnahme des letztern oberhalb 31°.

c. Die graphische Darstellung der Löslichkeitslinien ist in Fig. 5 gegeben, in der die bekannten Bezeichnungen angenommen sind (vgl. Seite 393 u. 394).

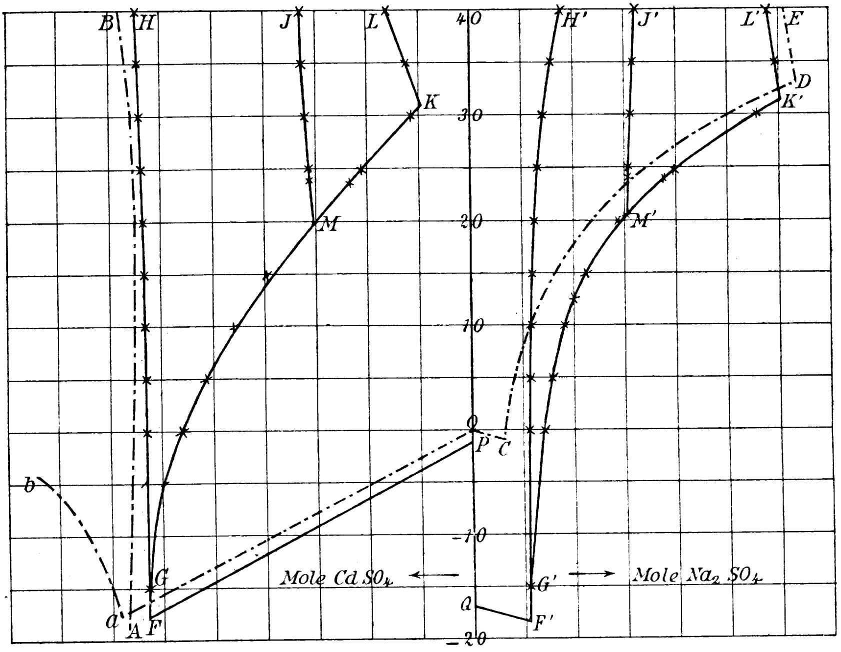


Fig. 5.

Für die Löslichkeitslinie des Kadmiumsulfats standen eine Reihe zum Teil ausgezeichneter Bestimmungen zur Verfügung, die nebst einigen Kontrollbestimmungen in der folgenden Tabelle vereinigt sind.

Tabelle 22.

100 g Wasser lösen g $CdSO_4$ (Bodenkörper $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$) nach:

Temp.	*Mylius* und *Funk*[1] g	*Cohnstamm* und *Cohen*[2] g	*Steinwehr*[3] g	*Ètard*[4] g	*Gumperz* g
0°	75·47	75·52	—	55·52	75·44
10	76·00	75·90	—	60·92	—
15	76·06	76·11	76·14	63·77	—
30	77·78	—	—	72·41	77·77
40	78·54	—	—	—	78·60

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30,** 824 (1897).
[2]) Wied. Ann. **65,** 352 (1898).
[3]) Drud. Ann. **9,** 1046 (1902).
[4]) Ann. Chim. Phys. (7) **2,** 552 (1894).

Étards Werte, die von allen andern sehr stark abweichen, sind sicher nicht richtig. Zur Konstruktion der Linie AB wurden die Zahlen von Mylius und Funk gewählt, die das weiteste Temperaturintervall umfassen.

Nach diesen Autoren lösen 100 Mole Wasser

bei	— 18°	— 10°	0°	10°	15°	20°	30°	40°	
	6·633	6·601	6·531	6·577	6·582	6·628	6·731	6·797	Mole $CdSO_4$.

wenn $CdSO_4 . ^8/_3 H_2O$ Bodenkörper ist. Es tritt hier ein schwaches Minimum der Löslichkeit auf. — Es ist Mylius und Funk auch gelungen, ein labiles Kadmiumsulfat-7-Hydrat herzustellen und dessen Löslichkeit in einem kleinen Temperaturintervall zu bestimmen. 100 Mole Wasser lösen, wenn $CdSO_4 . 7 H_2O$ Bodenkörper ist,

bei	— 17°	— 16°	— 12°	— 10°	— 7°	— 5°	— 4·5°	
	6·94	6·95	7·18	7·41	7·84	8·16	8·23	Mole $CdSO_4$.

Da das 7-Hydrat mit den andern Vitriolen völlig vergleichbar ist, so wurde auch seine Löslichkeitslinie (ab) in das Diagramm aufgenommen. Sie liegt natürlich noch höher als die des bereits leicht löslichen stabilen $^8/_3$-Hydrats und zeigt einen ungewöhnlich hohen Anstieg mit der Temperatur.

d. Die genaue Umwandlungsgleichung bei der Bildung des Doppelsalzes lässt sich aus der Zusammensetzung der gesättigten Lösung bei der Bildungstemperatur:

$$100 \text{ Mole } H_2O + 6{\cdot}29 \text{ Mole } CdSO_4 + 1{\cdot}054 \text{ Mole } Na_2SO_4$$

berechnen zu:

$$Na_2SO_4 . 10 H_2O + CdSO_4 . ^8/_3 H_2O = 0{\cdot}52\, CdSO_4 . Na_2SO_4 . 2 H_2O$$
$$+ 0{\cdot}40 Na_2SO_4 . 10 H_2O + 0{\cdot}076 (100 H_2O + 1{\cdot}054 Na_2SO_4 + 6{\cdot}29\, CdSO_4).$$

Geht man also von äquimolekularen Mengen der Komponenten aus, so bleibt ein Teil des Natriumsulfats unverändert.

e. Die Umwandlungstemperaturen.

α. Thermometrisch ergab sich die Bildungstemperatur des Kadmium—Natriumsulfats zu — 14·8°.

β. Die Umwandlungstemperatur des Natriumsulfat-10-Hydrats in Anhydrid bei Gegenwart des Kadmiumdoppelsalzes liegt (nach thermometrischen Bestimmungen) bei 31·0°.

γ. Die kryohydratische Temperatur von $CdSO_4 . ^8/_3 H_2O$ wurde thermometrisch zu — 16·8° gefunden, in guter Übereinstimmung mit dem Werte — 17° von Mylius und Funk.

Für den kryohydratischen Punkt eines Gemisches von Kadmiumsulfat und Natriumsulfat ist nach thermometrischen Versuchen — 17·7° anzunehmen.

6. Das Magnesium—Natriumsulfat (Astrakanit).

Die Gleichgewichtsverhältnisse dieses Doppelsalzes sind, wie bereits erwähnt, von Bakhuis Roozeboom untersucht worden, wenn auch in engern Temperaturgrenzen als die soeben beschriebenen Verbindungen. Aus den Zahlen von Bakhuis Roozeboom und den ältern Löslichkeitsbestimmungen des Magnesiumsulfats[1]) ist die Fig. 6 in der üblichen Weise konstruiert worden. Sie unterscheidet sich von den übrigen Figuren nur dadurch, dass die kryohydratischen Punkte nicht mit aufgenommen sind. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Löslichkeitslinie des Magnesiumsulfats von der Wirklichkeit erheblich abweicht; doch genügt die Darstellung für den Vergleich.

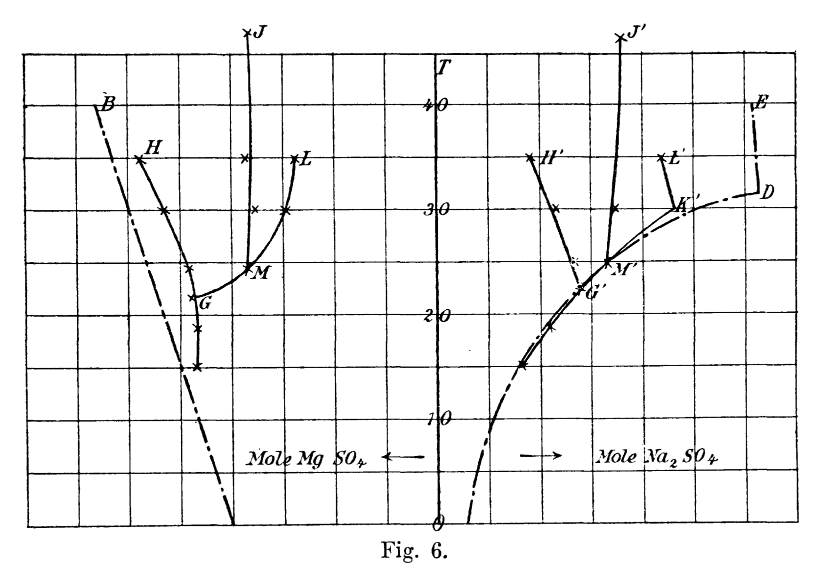


Fig. 6.

Zur Erleichterung der Übersicht möge hier in tabellarischer Form (siehe Tabelle 23 auf Seite 419) eine Zusammenstellung aller Umwandlungstemperaturen und kryohydratischen Punkte in den untersuchten Systemen folgen, soweit diese besondern Punkte bekannt sind.

Besprechung der Versuchsergebnisse.

Für die folgenden Vergleiche sind nicht nur die Bestimmungen der vorliegenden Arbeit, sondern auch die Messungen Bakhuis Roozebooms am Astrakanit und meine frühere Untersuchung am Kupfer—Natriumsulfat herangezogen.

[1]) Vgl. Comey, Dictionary.

Tabelle 23.

Übersicht über die Umwandlungstemperaturen und kryohydratischen Punkte.

a. Einfache Salze.

1. Formel des Salzes $S.xH_2O$	2. Kryohydratische Temperatur	3. Erstes Entwässerungsprodukt $S.yH_2O$	4. Umwandlungstemperatur $S.xH_2O \rightleftarrows S.yH_2O$
$CoSO_4.7H_2O$	— 3·0° [1]	$CoSO_4.6H_2O$	40·7° [1]
$NiSO_4.7H_2O$	{ — 3·9 [1] — 4·15 [4]	$NiSO_4.6H_2O$ (blau, quadratisch)	31·5° [4] —
$FeSO_4.7H_2O$	— 2 [3]	?	
$ZnSO_4.7H_2O$	— 6·5 [2]	$ZnSO_4.6H_2O$	39° [5]
$MgSO_4.7H_2O$	— 6 [6]	$MgSO_4.6H_2O$	48·2° [6]
$CuSO_4.5H_2O$	— 2 [8]	?	56° [7]
$CdSO_4.7H_2O$	{ — 17 [8] — 16·8 [2]	$CdSO_4.{}^8/_3H_2O$	Wegen Eisabscheidung nicht erreichbar

b. Doppelsalze.

1. Formel des Salzes	2. Bildungstemperatur	3. Endpunkt des Umwandlungsintervalles	4. Kryohydratische Temperatur des Komponentengemisches	5. Umwandlungstemp. $Na_2SO_4 10H_2O \rightleftarrows Na_2SO_4 + 10H_2O$ in Doppelsalzgegenwart
$CoNa_2(SO_4)_2.4H_2O$	17·4° [1]	18° [1]	— 4·5° [1]	31·5° [1]
$NiNa_2(SO_4)_2.4H_2O$	16·5 [1]	16·5 [1]	— 5·1 [1]	31·8 [1]
$FeNa_2(SO_4)_2.4H_2O$	18·5 [3]	20·5 [3]	— 3·0 [3]	31·4 [3]
$ZnNa_2(SO_4)_2.4H_2O$	8·7 [2]	21 [2]	— 8·3 [2]	31·5 [2]
$MgNa_2(SO_4)_2.4H_2O$	{ 22 [9] 20·6 [10]	24·5 [9]	—	30 [9]
$CuNa_2(SO_4)_2.2H_2O$	16·7 [11]	17 [11]	— 3 [11]	32 [11]
$CdNa_2(SO_4)_2.2H_2O$	— 14·8 [2]	20·5 [2]	— 17·7 [2]	31 [2]

[1]) Wetzel vgl. oben. [2]) Gumperz, vgl. oben. [3]) Koppel, vgl. oben.

[4]) Steele und Johnson, Journ. Chem. Soc. **85**, 113 (1904).

[5]) Cohen, Diese Zeitschr. **31**, 169 (1899). Nach verschiedenen Methoden sind verschiedene Werte zwischen 38·5° und 39·9° erhalten worden; der letztere von Callendar und Barnes. Es ist nicht aufgeklärt, weshalb diese Differenzen auftreten.

[6]) van't Hoff, Vorlesungen **1**, 81.

[7]) Cohen, loc. cit., fand bei 56° einen Umwandlungspunkt, Étard (Compt. rend. **104**, 1604. 1897) bei 55° einen Knickpunkt der Löslichkeitskurve. Cohen macht keine Angaben über das Umwandlungsprodukt; Étard gibt an, dass ein Salz $3CuSO_4.4CuO.12H_2O$ entstehe, was höchst unwahrscheinlich ist.

[8]) Mylius und Funk, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 824 (1897).

[9]) Bakhuis Roozeboom, Diese Zeitschr. **2**, 513.

[10]) Nach van't Hoff und Meyerhoffer (van't Hoff, Zur Bildung ozeanischer Salzablagerungen, S. 63, Anmerk.) bildet sich zuerst aus $Na_2SO_4.10H_2O$ und $MgSO_4.7H_2O$ bei 24° ein instabiles Produkt, während Astrakanitbildung bei 20·6° stattfindet. [11]) Koppel, Diese Zeitschr. **42**, 1 (1903).

1. Die Zusammensetzung der Doppelsalze.

Aus den umfangreichen Reihen der Alaune und der Doppelsulfate $M^{\cdot\cdot}R_2^{\cdot}(SO_4)_2.6H_2O\,[M^{\cdot\cdot} = Fe, Co, Ni, Mn, Zn, Mg, Cd;\ R^{\cdot} = K, NH_4]$ wissen wir, dass die maximale Anzahl von Wassermolen, die ein Doppelsalz zu binden vermag, vielfach von dem Wassergehalt der Komponenten unabhängig ist. So z. B. enthalten die Ammoniumdoppelsulfate von $CuSO_4$ — $CdSO_4$ — $CoSO_4$ alle 6 Mole Wasser, während die stabilen Hydrate dieser Salze mit 5, $^8/_3$ und 7 Molen Wasser kristallisieren.

Es würde deswegen nicht überraschen, wenn alle untersuchten Natriumsulfatdoppelsalze den gleichen maximalen Kristallwassergehalt besässen. Dies ist nicht der Fall, denn nur die Doppelsalze von *Co, Ni, Zn, Fe* und *Mg* kristallisieren mit 4 Molen Wasser, während die des *Cu* und *Cd* in maximo 2 Mole Wasser enthalten, und beim Mangan—Natriumsulfat das Tetrahydrat schon bei niedriger Temperatur vom Dihydrat abgelöst wird.

Diese Differenzen lassen sich nun nicht, wie das sonst bei Vergleichen über den Kristallwassergehalt geschieht und geschehen muss, auf Einflüsse der Temperatur zurückführen, denn die betrachteten Doppelsalze befinden sich in durchaus vergleichbaren Zuständen, da es sich stets um die zuerst oberhalb der Bildungstemperatur auftretenden Produkte handelt, bei denen also eine weitere Wasseraufnahme durch Temperaturerniedrigung nicht stattfinden kann, da dann Spaltung in die Einzelsalze eintritt.

Der maximale Wassergehalt der Doppelsalze steht nun in einfacher Beziehung zu dem Wassergehalte der darin enthaltenen wasserreichsten stabilen Vitriole, wie die folgende Tabelle zeigt.

(Tabelle 24 siehe Seite 421).

Die in ihrem Wassergehalt von den typischen Vitriolen abweichenden Sulfate lassen ihre Individualität auch noch in ihren Natriumsulfatdoppelsalzen erkennen, indem deren Maximalwassergehalt niedriger ist als der der analogen Doppelsalze der 7-Hydrate. Charakteristisch in dieser Beziehung ist das Mangan, das zwar noch ein Doppelsalz mit $4H_2O$ liefert, das aber — parallel der relativ niedrigen Entwässerungstemperatur von $MnSO_4.7H_2O$ — schon viel früher in ein Dihydrat übergeht als die andern 4-Hydrate.

Analoge Differenzierungen scheinen bei den wesentlich stabilern Kalium- und Ammoniumdoppelsulfaten nicht so deutlich hervorzutreten.

Tabelle 24.

1. Wasserreichster stabiler Vitriol	2. Stabiles Existenzgebiet von 1. neben Lösung	3. Maximaler Wassergehalt des Natriumsulfatdoppelsalzes
$MgSO_4.7H_2O$	— 6 bis 48·2° [1])	$4H_2O$ bis mindestens 40°
$FeSO_4.7H_2O$	— 2 bis über 40° [2])	$4H_2O$ „ „ 40°
$CoSO_4.7H_2O$	— 3 bis 40·7° [2])	$4H_2O$ „ „ 40°
$NiSO_4.7H_2O$	— 4 bis 31·5° [3])	$4H_2O$ „ „ 40°
$MnSO_4 7H_2O$	unter — 10° bis 9° [4])	$4H_2O$, verliert $2H_2O$ schon unter 40° [5])
$ZnSO_4.7H_2O$	— 6·5° bis 39° [6])	$4H_2O$ bis mindestens 40°
$CuSO_4.5H_2O$	— 2 bis 56° [7])	$2H_2O$ „ „ 40°
$CdSO_4.{}^8/_3H_2O$	— 17 bis 74° [8])	$2H_2O$ „ „ 40°

2. Die Löslichkeitslinien.

a. Der allgemeine Verlauf.

Vergleicht man die Löslichkeitslinien der untersuchten Systeme, wie sie in den Fig. 1—6 dargestellt sind, so fällt zunächst ihre grosse Gleichförmigkeit auf, die dafür spricht, dass die Doppelsalze eine weitgehende Analogie miteinander aufweisen. Wie man aus Fig. 8 erkennt, liegen die Löslichkeitslinien der reinen Doppelsalze ziemlich nahe beieinander, obwohl die darin enthaltenen Vitriole recht erhebliche Löslichkeitsdifferenzen zeigen. Charakteristischer äussert sich die Ähnlichkeit noch in den Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind. Sie wurden als mittlere Temperaturkoeffizienten aus dem ganzen beobachteten Temperaturintervall berechnet.

Tabelle 25.

Mittlere Löslichkeitsänderungen der Doppelsalze in Molen / ° C.

$CdNa_2(SO_4)_2.2H_2O$	+ 0·011
$MgNa_2(SO_4)_2.4H_2O$	+ 0·006
$ZnNa_2(SO_4)_2.4H_2O$	+ 0·0016

---

[1]) van't Hoff, Vorlesungen **1,** 81.

[2]) Vgl. oben.

[3]) Steele und Johnson, Journ. Chem. Soc. **85,** 113 (1904).

[4]) Cottrell, Journ. phys. Chem. **4,** 637.

[5]) Marignac, Oeuvres compl. **1,** 451.

[6]) Cohen, Diese Zeitschr. **31,** 164 (1899).

[7]) Cohen, loc. cit. — Étard, Compt. rend. **104,** 1604 (1897). $CuSO_4.7H_2O$ ist bisher nur in isomorpher Mischung mit andern 7-Hydraten oder in labilem Zustande erhalten worden (Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. **65,** 1249).

[8]) Mylius und Funk, Ber. d. d. chem. Ges. **30,** 824 (1897). Diese Autoren konnten von — 18 bis — 4° etwa das labile 7-Hydrat herstellen.

$FeNa_2(SO_4)_2.4H_2O$	(Löslichkeitsminimum)
$CuNa_2(SO_4)_2.2H_2O$	— 0·010
$CoNa_2(SO_4)_2.4H_2O$	— 0·030
$NiNa_2(SO_4)_2..4H_2O$	— 0·039

Es ist also nur beim Kobalt- und Nickeldoppelsalz ein einigermassen erheblicher Temperaturkoeffizient vorhanden.

Die Analogie der Temperaturkoeffizienten bedingt nun auch die bedeutende Ähnlichkeit der andern Löslichkeitslinien. So zeigt sich überall im System: Doppelsalz—Natriumsulfat, entsprechend der sehr starken Löslichkeitszunahme des reinen Natriumsulfat-10-Hydrats im Natriumsulfatgehalt (Linie $G'K'$) eine starke Steigerung mit der Temperatur, der auf den entsprechenden Zweigen GK eine erhebliche Abnahme im Gehalt an $M''SO_4$ entspricht. Anderseits schmiegen sich im System: Doppelsalz + $M''SO_4$ die Linien GH der Löslichkeitslinie des Salzes $M''SO_4$ stark an, und dieser mit der Temperatur zunehmenden Löslichkeit entspricht eine Abnahme des Natriumsulfatgehalts der Lösungen auf $G'H'$ (ausgenommen ist das Kadmiumsalz).

Ein Gleiches gilt auch für die Kurvenstücke KL und $K'L'$, deren Charakter bestimmt ist durch die abnehmende Löslichkeit des Natriumsulfatanhydrids.

Im ganzen wird hier also in den Systemen: Doppelsalz und Einzelsalz der Verlauf der Löslichkeitslinien durch den Charakter der Löslichkeitslinien der Einzelsalze bestimmt. Man wird dies aber nicht verallgemeinern dürfen, denn diese Verhältnisse treten nur deshalb hier so klar hervor, weil die Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit der Doppelsalze so gering sind, dass sie für die Gestalt der Löslichkeitskurven nur wenig in Betracht kommen.

Vielfach bestätigt wird in den vorliegenden Kurven die bereits in der Einleitung erwähnte Meyerhoffersche Regel (vgl. Seite 386). Sie ist z. B. sehr deutlich erkennbar in der Kontinuität der Linien FGH und $F'G'K'$, überall da, wo die Löslichkeit des bei der Doppelsalzbildung unverändert bleibenden Natriumsulfat-10-Hydrats oder des Metallsulfats dargestellt ist.

Weniger deutlich tritt die Regel hervor auf den Kurvenstücken GKL, weil in K durch den sehr erheblichen Richtungswechsel in der Löslichkeit des Natriumsulfats auch die Löslichkeit der Doppelsalze stark beeinflusst erscheint.

b. Die Löslichkeitsbeeinflussung.

Die Nernstsche Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung gleichioniger Salze verlangt, dass die Löslichkeit eines Salzes vermindert wird bei

Zusatz anderer Verbindungen mit einem gleichen Ion. In zahlreichen Fällen ist die Theorie bestätigt worden, in andern Fällen fand man statt der erwarteten Erniedrigung eine Erhöhung der Löslichkeit, die man dann allgemein auf Doppelsalzbildung zurückführte. Die Isolierung der durch Löslichkeitserhöhung angedeuteten Doppelsalze ist gelegentlich geglückt, vielfach aber gar nicht versucht worden, und deswegen ist es nicht ohne Interesse, die Löslichkeitsbeeinflussung zu betrachten in Fällen, wo die Doppelsalze — wie hier — mit Sicherheit bekannt sind.

Ist zwischen zwei Salzen mit einem gleichen Ion Doppelsalzbildung möglich, so wird in der gemeinschaftlichen Lösung die Einzellöslichkeit der Komponenten verändert, 1. durch die Nernstsche Löslichkeitsbeeinflussung; 2. durch Doppelsalzbildung; 3. durch die physikalische Löslichkeitsbeeinflussung. Die letztere spielt wahrscheinlich eine viel ausgedehntere Rolle, als man früher anzunehmen geneigt war, und obwohl sich dafür durch neuere Untersuchungen bei verdünnten Lösungen einige Regelmässigkeiten gefunden haben, ist man über ihre Wirkungen in konzentrierten Lösungen noch im Unklaren. Das Gleiche gilt von der „Nernstschen Löslichkeitsbeeinflussung", und so ist an eine rechnerische Behandlung der untersuchten Gleichgewichte nicht zu denken, zumal da auch über die Dissociationsverhältnisse in den recht konzentrierten Lösungen nichts bekannt ist.

Das Resultat aller verschiedenen Faktoren lässt sich jedoch aus den Fig. 1—6 deutlich erkennen und zu Schlüssen für analoge Fälle verwerten.

Zunächst zeigt sich, dass auf den rechten Zeichenfeldern, die den Natriumsulfatgehalt der Lösungen angeben, bei allen hier betrachteten Doppelsalzen die Löslichkeit des reinen Natriumsulfats bis gegen 30° durch Zusatz des Salzes $M''SO_4$ erhöht wird, einerlei, ob dies als solches (unterhalb der Bildungstemperatur) oder in Form von Doppelsalz zugesetzt wird[1]). Es wird also beim Natriumsulfat-10-Hydrat tatsächlich bei Doppelsalzbildung Löslichkeitserhöhung bewirkt, allerdings meist nur, solange die Löslichkeit dieses Salzes nicht sehr gross ist, denn oberhalb 30° findet meist Löslichkeitserniedrigung statt.

Betrachtet man nun aber die linken Zeichenfelder der Figuren, wo der Gehalt an $M''SO_4$ eingetragen ist, so sieht man, dass in sechs Fällen von sieben (nämlich bei *Mg, Cu, Co, Ni, Zn, Cd*) die Löslichkeit des Salzes $M''SO_4$ in Gegenwart von Natriumsulfat oder Doppel-

[1]) Diese Tatsache und besonders die Kontinuität der Natriumsulfatkurve beweisen, dass auch unterhalb der Bildungstemperatur in der Lösung Doppelsalzkomplexe vorhanden sind.

salz trotz sicher vorhandener Doppelsalzbildung herabgesetzt erscheint. Nur beim Ferrosalz findet Löslichkeitserhöhung statt. Hieraus ergibt sich, dass man wohl berechtigt ist, aus einer Erhöhung der Löslichkeit eines Salzes durch Zusatz eines andern gleichionigen Salzes auf Doppelsalz- oder Komplexsalzbildung zu schliessen, dass man aber aus einer Löslichkeitserniedrigung nicht das Fehlen von Doppelsalzen oder Komplexsalzen folgern darf[1]).

Ferner zeigen die angeführten Tatsachen, dass es für das Studium von Doppelsalzbildung durch Löslichkeitsbeeinflussung durchaus erforderlich ist, die beiden Enden der Löslichkeitsisotherme zu untersuchen und nicht nur — wie meist üblich — den einen Endzweig.

Bei Doppelsalzbildung zwischen den Komponenten A und B erscheinen drei Fälle von Löslichkeitsbeeinflussung möglich:

1. die Löslichkeit beider Komponenten wird erhöht;
2. die Löslichkeit beider Komponenten wird erniedrigt;
3. die Löslichkeit der einen Komponente wird erhöht, die der andern erniedrigt.

Von 0° bis gegen 25—30° repräsentieren den dritten Fall die Natriumsulfatdoppelsalze der Sulfate von *Mg*, *Cu*, *Co*, *Ni*, *Zn* und *Cd*, den ersten Fall dagegen das Ferrosalz. Oberhalb 25—30° aber ändern sich bei einigen der Doppelsalze hauptsächlich wegen der sehr starken Löslichkeitszunahme von Natriumsulfat-10-Hydrat die Löslichkeitsverhältnisse so, dass nunmehr auch die Löslichkeit des Natriumsulfats durch Zusatz von Doppelsalz vermindert erscheint; es liegt dann der zweite Fall vor.

Im allgemeinen scheint bei der Doppelsalzbildung eine Tendenz zum Ausgleich der Löslichkeiten der Komponenten vorhanden zu sein, d. h. die Löslichkeit der weniger löslichen Komponente wird erhöht, die der stark löslichen erniedrigt. Daraus ergäbe sich dann der bei einigen Salzen beobachtete Übergang der Löslichkeitserhöhung in Löslichkeitserniedrigung beim Natriumsulfat zwischen 25 und 30°, wo die Löslichkeit dieses Salzes stark zunimmt.

Allerdings darf man nicht den Versuch machen, diese Regel quantitativ anzuwenden, da ja die Doppelsalzbildung nur einer der auf die Löslichkeitsänderung wirkenden Faktoren ist.

3. Das Umwandlungsintervall.

Das Umwandlungsintervall eines Doppelsalzes erstreckt sich von der Bildungstemperatur bis zu dem Punkte, wo das Doppelsalz beginnt,

[1]) Wo rechnerische Verfolgung der Löslichkeitsbeeinflussung möglich ist, wird dieser Fehlschluss meist von selbst vermieden werden.



sich ohne Zersetzung zu lösen; es ist also dadurch charakterisiert, dass in seinem Bereiche beim Zusammenbringen des Doppelsalzes mit Wasser eine partielle Zersetzung unter Abscheidung der einen Komponente stattfindet. Bereits Meyerhoffer hatte erkannt, dass diese Zersetzung dadurch bedingt ist, dass in der gesättigten Lösung das Verhältnis der Komponenten ein anderes ist, als im festen Salz. Wenn sich dieses also löst, so kommt ein Punkt, bei dem zwar die eine, nicht aber die andere Komponente mehr in Lösung gehen kann; und während die erstere sich dann weiter löst, muss die andere in fester Form am Boden liegen bleiben. Man kommt also, wenn man vom reinen Doppelsalz ausgeht, im Umwandlungsintervall stets auf die Löslichkeitslinie des Systems: Doppelsalz und schwerer lösliche Komponente (in den hier untersuchten Fällen: Doppelsalz und Natriumsulfat-10-Hydrat). Ob ein Endpunkt des Umwandlungsintervalls existiert oder erreichbar ist, hängt von dem Verlauf der Löslichkeitslinien ab. Man ist jedoch in der Lage, sich an Hand der Löslichkeitslinien vollständig Rechenschaft über die Grösse des Umwandlungsintervalls zu geben.

Wenn van 't Hoff (Bildung und Spaltung von Doppelsalzen) sagt, dass die Grösse des Umwandlungsintervalls durch die Differenz der Löslichkeiten der Einzelsalze bestimmt werde, so ist das nicht ganz zutreffend, weil von den mitwirkenden Faktoren nur der eine berücksichtigt ist. Die Fig. 7 gestattet einen vollständigen Überblick. Sie ist ein Teil der Figur 4, die in der Weise ergänzt ist, dass die Löslichkeitslinie $G'M'D'$ auch in das linke Zeichenfeld eingetragen ist. Es stellt also GMK die Löslichkeit von Zinksulfat, SMR die Löslichkeit von Natriumsulfat im System Zink — Natriumsulfat und Natriumsulfat dar. M, der Schnittpunkt der Linien GK und SR, ist der Endpunkt des Umwandlungsintervalls, indem hier die Löslichkeiten beider Komponenten einander gleich werden. Dann ist der senkrechte Abstand des Punktes M von GG' das Umwandlungsintervall (MT). Betrachtet man nun die Stücke GM und SM der Löslichkeitslinien GK und SR als geradlinig, so erkennt man, dass die Höhe MT des Dreiecks GMS ausser

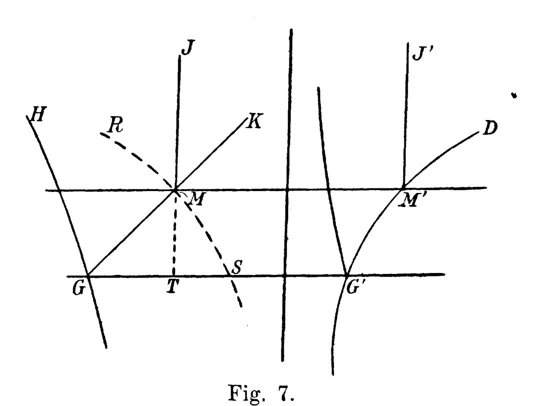


Fig. 7.

von GS (Löslichkeitsdifferenz der Einzelsalze) auch abhängig ist von den Winkelgrössen MGS und MSG. Diese Winkel sind aber messbar durch die Temperaturkoeffizienten der beiden Löslichkeitslinien, nämlich durch die Quotienten $\frac{TS}{MT}$ und $\frac{GT}{MT}$, welche die Löslichkeitsänderung mit der Temperatur angeben. Es ist nämlich:

$$\text{cotg } MGT = \frac{GT}{MT} \quad \text{und:} \quad \text{cotg } MST = \frac{TS}{MT};$$

da nun einer Zunahme des cotg eine Abnahme des dazugehörigen Winkels entspricht, so wird der Zunahme eines Temperaturkoeffizienten eine Verkleinerung des Winkels MGS oder MSG entsprechen und damit eine Verkleinerung der Höhe MT: d. h. des Umwandlungsintervalls. Einer Abnahme des Temperaturkoeffizienten entspricht dann ein Wachsen des Umwandlungsintervalls.

Demnach ist die Grösse des Umwandlungsintervalls MT ausser von der Löslichkeitsdifferenz der Komponenten auch von den Temperaturkoeffizienten der beiden Löslichkeitslinien abhängig, die die Zusammensetzung des Systems angeben, das im Umwandlungsintervall aus reinem Doppelsalz entsteht. Übrigens ergibt sich dies direkt aus der Betrachtung der Fig. 7. Je spitzer die Winkel MGS und MSG, d. h. je grösser die Löslichkeitsänderung der Komponenten mit der Temperatur, um so eher schneiden sich die Linien MK und SR, und um so kleiner ist das Umwandlungsintervall.

Bei den hier untersuchten Salzen ist infolge der erheblichen Temperaturkoeffizienten im System: Doppelsalz + Natriumsulfat und wegen der nicht sehr grossen Löslichkeitsdifferenzen in den meisten Fällen, wie die Figuren zeigen, das Umwandlungsintervall nur klein, beim Nickel—Natriumsulfat verschwindet es überhaupt. Infolgedessen kristallisieren die Doppelsalze auch bei einigermassen erhöhter Temperatur (oberhalb 25°) rein aus den Lösungen aus, wenn nahezu äquimolekulare Mengen der Sulfate in Lösung sind.

Bemerkenswert ist es vielleicht noch, dass die Anfangspunkte der Löslichkeitslinien der reinen Doppelsalze — also die Endpunkte der Umwandlungsintervalle — bei den untersuchten Salzen sehr nahe beieinander liegen. Es wurde nämlich gefunden:

für das Doppelsalz von	*Ni*	*Cu*	*Co*	*Fe*	*Cd*	*Zn*	*Mg*
der Endpunkt des Umwandlungsintervalls	16·5°	17°	18°	20·5°	20·5°	21°	25°

Der Anfangspunkt der Löslichkeitslinie der reinen Doppelsalze ist eine recht charakteristische Konstante, die allerdings bisher kaum Be-

achtung gefunden hat, weil nur in wenigen Fällen die ganze Löslichkeitslinie des reinen Doppelsalzes festgestellt worden ist.

4. Existenzgebiet und Bildungstemperatur.

Es ist oben als das Ziel dieser Untersuchung bezeichnet worden, Beziehungen zwischen den Eigenschaften eines Doppelsalzes und denen seiner Komponenten aufzufinden und im besondern die Faktoren zu ermitteln, die für das Existenzgebiet eines Doppelsalzes massgebend sind.

Die direkt aus den Versuchsdaten sich ergebenden Beziehungen der untersuchten analogen Doppelsalze zu ihren Komponenten und zueinander wurden in den vorstehenden drei Abschnitten besprochen, es bleibt also noch der zweite Teil der Aufgabe zu behandeln.

Um die Faktoren kennen zu lernen, die für die Lage des Existenzgebiets eines Doppelsalzes massgebend sind, und um ihre Wirkung zu bestimmen, ist es nötig, sich die Verhältnisse bei der Bildung eines Doppelsalzes aus Lösung zu vergegenwärtigen.

In einer verdünnten Lösung der beiden Salze A und B, die zu dem Doppelsalz AB zusammentreten können, sind — auch bei Temperaturen, wo Doppelsalz neben Lösung nicht bestehen kann — stets Doppelsalzmole vorhanden. Dafür spricht einerseits die oben erörterte Löslichkeitserhöhung des Salzes A bei Zusatz von B und anderseits der vollkommen kontinuierliche Verlauf bestimmter Löslichkeitslinien beim Umwandlungspunkt[1]). Diese Auffassung ergibt sich auch schliesslich aus der erfahrungsgemäss bestehenden Kontinuität der Zustände in homogenen Systemen. Die Menge der Doppelsalzmole ist gegeben durch das Massenwirkungsgesetz, und es gilt:

$$C_A \cdot C_B = k\,C_{AB} \text{ oder } C_{AB} = \frac{C_A \cdot C_B}{k},$$

wenn C_A und C_B die Konzentrationen der Einzelsalze A und B (einschliesslich der dissociierten Anteile), C_{AB} die Konzentration des Doppelsalzes und k die „Doppelsalzkonstante" ist. k bezeichnet das Verhältnis der Einzelsalze zum Doppelsalz und ist demnach ein Mass für die Tendenz des Doppelsalzes zum Zerfall in die Komponenten; es kann deswegen auch als „Zerfallskonstante" des Doppelsalzes bezeichnet werden.

Geht man nun bei einer Temperatur, wo das Doppelsalz nicht beständig ist, zu konzentriertern und schliesslich zu gesättigten Lösungen

[1]) Kontinuierlich gehen über die Bildungstemperatur des Doppelsalzes diejenigen Löslichkeitslinien hinweg, die sich auf den unterhalb und oberhalb der Bildungstemperatur unverändert vorhandenen Bodenkörper beziehen (Meyerhoffersche Regel).



über, so scheidet sich zuerst die eine, sodann bei weiterm Einengen auch die andere Komponente fest ab, während die Lösung an Doppelsalz noch ungesättigt ist. Ändert man nun die Temperatur gegen die Bildungstemperatur hin, so steigt die Konzentration der Doppelsalzmole, indem k entsprechend andere Werte annimmt. Schliesslich ist die Sättigung an Doppelsalz erreicht, und es scheidet sich fest aus. Dieser Punkt ist die Bildungstemperatur des Doppelsalzes, die also dadurch charakterisiert ist, dass hier zuerst die Konzentration des Doppelsalzes in Lösung seine Löslichkeit (in Gegenwart einer der Komponenten) überschreitet. Hieraus ergibt sich zunächst, dass die Bildungstemperatur eines Doppelsalzes ausser — wie selbstverständlich — von der Konstanten k auch von der Lage der Löslichkeitslinie des Doppelsalzes abhängt. Dies folgt auch ohne weiteres daraus, dass die Bildungstemperatur identisch ist mit dem Schnittpunkt der Löslichkeitslinien der Systeme: Doppelsalz $+ A$ und Doppelsalz $+ B$.

Betrachtet man das Massenwirkungsgesetz in der oben angegebenen Form für die gesättigten Lösungen der vollständig heterogenen Gleichgewichte, wo also die Konzentrationen von C_A und C_B nicht mehr willkürlich veränderlich sind, so erkennt man, dass C_{AB} ausser von k auch von C_A und C_B abhängt, und da nun, wie soeben erörtert, die Lage der Bildungstemperatur auch von C_{AB} beeinflusst wird, so müssen auch die Faktoren C_A und C_B (für gesättigte Lösungen genommen) für die Lage der Bildungstemperatur massgebend sein. — Um sich nun über die Wirkungsweise der verschiedenen Faktoren eine Vorstellung machen zu können, ist es notwendig, jeweilig einige von ihnen als konstant zu betrachten.

Für alle folgenden Erörterungen sei vorausgesetzt, dass die betrachteten Doppelsalze, wie in den hier untersuchten Fällen, ihr Existenzgebiet bei steigender Temperatur erreichen, und dass allen die eine Komponente A gemeinschaftlich ist.

Bei den Doppelsalzen AB_1 und AB_2 seien ihre Löslichkeitslinien und die ihrer Komponenten praktisch identisch, jedoch sei $k_1 > k_2$; dann wird in der an A und B_2 gesättigten Lösung (also unterhalb der Bildungstemperatur) die Konzentration an Doppelsalz stets grösser sein als in der an A und B_1 gesättigten Lösung. Die Sättigungskonzentration an AB_2 wird also eher erreicht als die von AB_1, und somit liegt die Bildungstemperatur von AB_2 tiefer als die von AB_1. — Gleiche Löslichkeit (und gleiche Löslichkeitsbeeinflussung!) aller festen Stoffe vorausgesetzt, liegt also bei einer Reihe von analogen Doppelsalzen die Bildungstemperatur um so tiefer, je kleiner die Zerfallskonstante k ist.

Wird anderseits bei den Salzen AB_1 und AB_2 die Konstante k gleich, die Löslichkeit von B_1 und B_2 ebenfalls gleich, und liegt die Löslichkeitslinie von AB_1 höher als die von AB_2, so wird die letztere bei steigender Temperatur eher erreicht als die von AB_2, und die Bildungstemperatur von AB_2 liegt tiefer als die von AB_1. Bei einer Reihe von analogen Doppelsalzen AB_n liegt also, wenn K_1 und K_2 praktisch gleich sind, und die Löslichkeitslinien von B_1 und B_2 zusammenfallen, die Bildungstemperatur um so tiefer, je geringer die Löslichkeit des Doppelsalzes ist.

Wenn schliesslich die Konstanten k_1 und k_2 gleich sind, und die Löslichkeitslinien der Doppelsalze AB_1 und AB_2 zusammenfallen, die Löslichkeitslinie von B_1 aber höher liegt als die von B_2, so wird in der gesättigten Lösung der Komponenten die Konzentration an Doppelsalz im Falle AB_1 grösser sein als bei AB_2, und die Bildungstemperatur von AB_1 liegt tiefer als die von AB_2. Es wird also — ceteris paribus wie hier vorausgesetzt — die Bildungstemperatur eines Doppelsalzes um so tiefer liegen, je grösser die Löslichkeit der nicht gemeinschaftlichen Komponente ist.

Bestimmend für die Lage der Bildungstemperatur ist also ausser der Zerfallskonstanten die Löslichkeit der Komponenten und des Doppelsalzes selbst, und zwar liegt allgemein bei analogen Salzen, deren Existenzgebiet bei steigender Temperatur erreicht wird, die Bildungstemperatur um so tiefer, je kleiner k, und die Doppelsalzlöslichkeit, je grösser die Löslichkeit der Komponenten ist.

Natürlich kann man diese Verhältnisse nur bei streng analogen Salzen erwarten, wo die Dissociationen und die Löslichkeitsbeeinflussungen als angenähert gleich betrachtet werden können. Sobald in dieser Beziehung bei den einzelnen Salzen erhebliche Verschiedenheiten auftreten, werden die Bildungstemperaturen Verschiebungen erfahren, und das Gleiche gilt für die wahrscheinlich sehr häufigen Fälle, wo die Löslichkeitslinien der Doppelsalze oder der reinen Komponenten sich überschneiden, so dass bei verschiedenen Temperaturen die Reihenfolge der Löslichkeiten wechselt.

Es wäre nicht schwierig, die angeführten Überlegungen auch auf den Fall zu übertragen, wo das Stabilitätsgebiet des Doppelsalzes nach tiefern Temperaturen hin liegt, und bei steigender Temperatur Spaltung eintritt. Ich möchte jedoch nur den einen Punkt hervorheben. In diesem Falle ändert sich bei fallender Temperatur k in der Weise, dass die Konzentration an Doppelsalzmolen zunimmt; dagegen nimmt in den

weitaus meisten Fällen die Löslichkeit der Komponenten in der gleichen Richtung ab, was Abnahme der Doppelsalzbildung bedingt. Es sind also zwei entgegengesetzt wirkende Faktoren vorhanden, und infolgedessen werden Fälle eintreten können, wo die Reihe der Bildungstemperaturen nicht allein steigend oder fallend ist, sondern ein Maximum oder Minimum zeigt. Analoge Möglichkeiten sind auch vorauszusehen, wenn bei dem zuerst erörterten Fall (Spaltung bei abnehmender Temperatur) die Komponenten eine mit zunehmender Temperatur abnehmende Löslichkeit zeigen.

Da bei den vorstehenden Überlegungen nur das Massenwirkungsgesetz angewendet worden ist, so könnte man vielleicht daran denken, den Verlauf der Löslichkeitslinien der Systeme Doppelsalz $+ A$ und Doppelsalz $+ B$ rechnerisch zu verfolgen mit Hilfe der bekannten Löslichkeitslinien der Komponenten und des Doppelsalzes, um so Existenzgebiet und Bildungstemperatur zu ermitteln. Formal lässt sich ein entsprechender Ansatz auch machen; dass er sich aber — in den vorliegenden Fällen wenigstens — nicht durchführen lässt, ergibt sich einfach daraus, dass alle gesättigten Lösungen eine sehr hohe Konzentration aufweisen. Man kann deswegen den Dissociationsgrad der Einzelsalze und damit die Löslichkeitsbeeinflussung nicht verfolgen; ausserdem ist bisher auch nichts über die „physikalische“ Löslichkeitsbeeinflussung und die Grösse der Zerfallskonstanten k bekannt, und so musste ich auf quantitative Berechnungen verzichten, da ich mich zu dem jetzt beliebten Operieren mit „geschätzten“ Dissociationsgraden usw. nicht entschliessen konnte.

Nach der beträchtlichen Anzahl von Faktoren, die von Einfluss auf die Lage der Bildungstemperatur und der Existenzgebiete der Doppelsalze sind, könnte man erwarten, dass die Gesamtwirkung aller eine scheinbar regellose Verteilung der Existenzgebiete ergeben würde. Wenn trotzdem gewisse Regelmässigkeiten nicht zu verkennen sind, so spricht das für die Richtigkeit der dargelegten Auffassung, sowie dafür, dass bestimmte Faktoren herrschend werden, wenn es durch geeignete Auswahl des Versuchsmaterials glückt, andere Einflüsse möglichst konstant zu halten.

Beim Vergleich der hier untersuchten Doppelsalze kann man das allen gemeinschaftliche Natriumsulfat ausser Acht lassen und sich darauf beschränken, den Einfluss der Eigenschaften der Vitriole und der Doppelsalze selbst auf die Lage der Existenzgebiete zu untersuchen.

Von den fraglichen Faktoren sind die Löslichkeiten der Doppelsalze alle genau bekannt, die Löslichkeiten der Vitriole sind zum Teil genau, zum Teil nur in Annäherung festgestellt. Gar keine Messungen liegen

dagegen über die Zerfallskonstanten k vor. Von dieser Grösse oder vielmehr von ihrer Reihenfolge bei den untersuchten Doppelsalzen kann man sich trotzdem eine bestimmte Vorstellung bilden. Durch unzählige Erfahrungen steht es fest, dass Doppelsalzbildung zweier Salze um so schwieriger erfolgt, je näher verwandt ihre Metalle sind. So z. B. existieren kaum Doppelsalze der Alkaliverbindungen untereinander, und ebensowenig vereinigen sich die Vitriole oder die alaunbildenden Sulfate mit ihresgleichen zu Doppelsalzen. Für die Doppelsalzbildung ist eine gewisse Differenz im chemischen Charakter der Metalle notwendig, und daher kommt es, dass die stark positiven Alkalimetalle besonders zu Doppelsalzbildung mit den schwach basischen Metallen geneigt sind. Wichtig ist in dieser Beziehung die stets wiederkehrende Beobachtung, dass von allen Alkalidoppelsalzen die des Cäsiums, also des positivsten Elementes, die beständigsten sind. Der „chemische Charakter" eines Elementes findet nun seinen messbaren Ausdruck in den Potentialwerten, die die Elemente gegen ihre Normallösungen zeigen, und es ist deswegen zu erwarten, dass bei analogen Doppelsalzen die Zerfallskonstanten und die davon abhängigen Eigenschaften zu den Potentialwerten in Beziehung stehen, da ja nach obigem die Differenz der Potentialwerte für die Doppelsalzbildung massgebend ist, und bei einer Reihe von analogen Doppelsalzen ein Glied der Differenz (hier das Potential des Natriums) stets denselben Wert behält.

In der folgenden Tabelle sind die Löslichkeiten der Doppelsalze bei 40° und die absoluten Potentiale der Metalle, bezogen auf die $^1/_1$-norm. Lösung ihres Ions, zusammengestellt. Die Potentialwerte sind — bis auf *Ni* und *Co* — einer Tabelle von Wilsmore[1]) entnommen, in der nach Ostwald das Potential der Normalkalomelelektrode = — 0·560 gesetzt ist.

Tabelle 26.

Doppelsalz $Na_2M''(SO_4)_2.xH_2O$	Löslichkeit des Doppelsalzes bei 40° in Molen	Absolutes Potential von $M^{\cdot\cdot}$
$MgNa_2(SO_4)_2.4H_2O$	3·6 Mole in 100 Mol. Wasser	+ 1·214 Volt
$CdNa_2(SO_4)_2.2H_2O$	3·2 „ „ „ „ „	+ 0·143 „
$ZnNa_2(SO_4)_2.4H_2O$	3·0 „ „ „ „ „	+ 0·493 „
$FeNa_2(SO_4)_2.4H_2O$	2·8 „ „ „ „ „	+ 0·063 „
$NiNa_2(SO_4)_2.4H_2O$	2·57 „ „ „ „ „	— 0·013 „
$CoNa_2(SO_4)_2.4H_2O$	2·49 „ „ „ „ „	Wahrscheinlich negativer als *Ni*
$CuNa_2(SO_4)_2.2H_2O$	2·1 „ „ „ „ „	— 0·606 Volt

[1]) Diese Zeitschr. **36**, 92 (1901).

In dieser Zusammenstellung ist — wenn man von dem völlig herausfallenden Kadmium zunächst einmal absieht — eine gewisse Parallelität zwischen Löslichkeit des Doppelsalzes und Potential des Schwermetalls nicht zu verkennen. Die Löslichkeit sinkt mit zunehmender Negativität des Metalls. Dass das Kadmium sich dieser Regel nicht fügt, hängt wohl damit zusammen, dass es auch sonst in bezug auf Komplexbildung eine ganz gesonderte Stellung einnimmt. Leider fehlt das Potential des Kobalts. Zwar findet sich in der Wilsmoreschen Tabelle (nach Messungen von Neumann) der Wert — 0·045 neben dem für Nickel — 0·049; nachdem aber Euler[1]) das Nickelpotential neuerdings zu — 0·13 bestimmt hat, muss man auch das ältere Kobaltpotential für unrichtig halten, da die beiden Potentiale sicherlich sehr nahe beieinander liegen, und nach allen rein chemischen Erfahrungen das Kobalt negativer ist als das Nickel, was mit der Reihenfolge der Löslichkeiten stimmen würde.

Gegen die Aufstellung der Tabelle 26 ist nun aber ein schwerwiegender prinzipieller Einwand zu erheben, der nämlich, dass die Wahl der Vergleichstemperatur der Löslichkeiten (40°) eine willkürliche ist. Wie deutlich aus Fig. 8 hervorgeht, schneiden sich bei niedrigern Temperaturen verschiedene Löslichkeitslinien, so dass sich die Reihenfolge der Löslichkeiten mehrfach total verändert; sie ist z. B. oberhalb 20° *Mg*, *Ni*, *Cd*, *Zn*, *Co*, *Fe*, *Cu*, und von Parallelität mit den Potentialen kann nicht mehr die Rede sein.

Man wird also vor die Frage gestellt: Ist die angedeutete Parallelität (oberhalb 35°) lediglich Zufall, oder besteht wirklich ein Zusammenhang zwischen Potential und Doppelsalzlöslichkeit, und lassen sich Gründe dafür anführen, dass diese Parallelität bei niedrigern Temperaturen Störungen erleidet? Im Sinne der obigen Ausführungen möchte ich mich zu der letztern Auffassung bekennen, und zwar aus folgenden Gründen: Die Gesamtlöslichkeit eines Doppelsalzes setzt sich zusammen aus den in Lösung vorhandenen Doppelsalzmolen und denen der Komponenten. Mit abnehmender Temperatur nimmt (in den hier untersuchten Fällen) die relative Konzentration der Einzelsalze zu, da k wächst, und während bei höherer Temperatur die Gesamtlöslichkeit wesentlich durch die Doppelsalzmole bedingt ist, kann sie bei niederer Temperatur von der Löslichkeit der Einzelsalze abhängig werden, für die Beziehungen zu den Potentialen nicht bestehen. Zugunsten der angenommenen Anschauung spricht es auch, dass oberhalb 35° die Reihenfolge der Lös-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **41,** 94 (1904).

lichkeiten sich nicht mehr ändert, und dass die Doppelsalze der Metalle mit extremen Potentialen (*Mg* und *Cu*) im ganzen untersuchten Temperaturintervall von allen andern Salzen stets die grösste und kleinste Löslichkeit besitzen (vgl. Fig. 8).

Übrigens zeigt sich eine Parallelität mit den Potentialen noch an einer andern Konstantenreihe, nämlich den „Endpunkten der Umwandlungsintervalle", also den Minimaltemperaturen, bei denen reines Doppelsalz neben Lösung existieren kann. Bezeichnet man die Doppelsalze einfach durch die Symbole ihrer Schwermetalle, so erhält man folgende Reihe:

Doppelsalz:						
Mg	*Zn*	*Cd*	*Fe*	*Co*	*Cu*	*Ni*
Endpunkt des Umwandlungsintervalls:						
25°	21°	20.5°	20.5°	18°	17.7°	16.5°
Potential:						
+ 1.21	+ 0.493	+ 0.143	+ 0.063	?	— 0.606	— 0.13

Hier hört die Parallelität mit dem Kobalt auf, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dass bei den letzten Gliedern die (extrapolierten) „Endpunkte" sehr nahe beieinander liegen und kaum genauer als auf 0.5° bestimmt sind. — Aus den oben entwickelten Vorstellungen lässt sich diese Parallelität — natürlich unter einschränkenden Voraussetzungen — als notwendig deduzieren; doch lasse ich die etwas weitläufige Ableitung fort, da sie kein wesentliches Interesse besitzt und auch nicht sehr genau ausfällt.

Eine direkte Beziehung zwischen Potentialen, also Zerfallskonstante, und den Bildungstemperaturen ist nicht zu erkennen. Andere Einflüsse überwiegen, und zwar hauptsächlich die Löslichkeit der Schwermetallsalze. Es war oben abgeleitet worden, dass bei einer Reihe von analogen Doppelsalzen (mit einer gleichen Komponente) die Bildungstemperatur eines Doppelsalzes um so tiefer liegt, je grösser die Löslichkeit der nicht gemeinschaftlichen Komponente ist, wenn man voraussetzen darf, dass Zerfallskonstanten und Löslichkeiten der Doppelsalze nicht allzu verschieden (im Grenzfalle gleich) sind. Inwieweit diese Voraussetzungen als gültig angenommen werden dürfen, können nur die Versuchsergebnisse angeben.

In der Fig. 8 sind die Löslichkeitslinien der Schwermetallsulfate und der Doppelsalze gezeichnet und neben den erstern die Bildungstemperaturen der Doppelsalze vermerkt. — Man kann nun den Einfluss der Löslichkeit auf die Bildungstemperatur nach zwei Methoden untersuchen: Entweder man vergleicht die Löslichkeiten der Vitriole bei den

Bildungstemperaturen der Doppelsalze, oder aber man zieht zum Vergleich die Lage der ganzen Löslichkeitslinien heran. Die folgende Tabelle ist nach der ersten Methode aufgestellt.

Tabelle 27.

Formel des Salzes $M^{..}SO_4.xH_2O$	Löslichkeit von $M^{..}SO_4.xH_2O$ bei der Bildungstemperatur von $M^{..}SO_4.Na_2SO_4.xH_2O$	Bildungstemperatur von $M^{..}Na_2(SO_4)_2.xH_2O$
$CdSO_4.7H_2O$	7·0 (labil)	} — 14·8°
$CdSO_4.{}^8/_3H_2O$	6·6	
$MgSO_4.7H_2O$	5·6	+ 20·6
$ZnSO_4.7H_2O$	5·5	+ 8·7
$NiSO_4.7H_2O$	4·1	+ 16·5
$CoSO_4.7H_2O$	4·0	+ 17·5
$FeSO_4.7H_2O$	3·0	+ 18·5
$CuSO_4.5H_2O$	2·6	+ 16·7

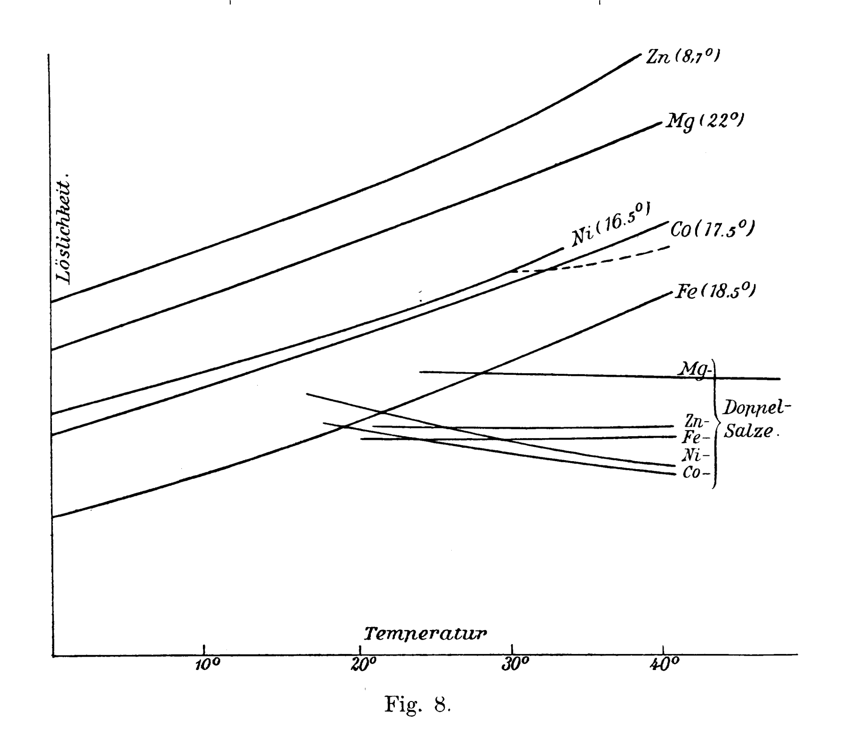


Fig. 8.

Die Salze sind nach fallender Löslichkeit (bei der Bildungstemperatur des entsprechenden Doppelsalzes) geordnet, und man erkennt, dass mit Ausnahme von *Mg* und *Cu* bei fallender Löslichkeit die Bildungstemperatur steigt, wie es der Theorie entspricht. Die beiden Ausnahmen — $MgNa_2(SO_4)_2.4H_2O$ und $CuNa_2(SO_4)_2.2H_2O$ — sind nun gerade

die Doppelsalze, deren Löslichkeit von denen der andern annähernd gleich löslichen Doppelsalze stark abweichen, und deren Zerfallskonstanten nach den Potentialen die Extreme bilden, so dass beide erwähnten Voraussetzungen nicht zutreffen können. Die Verschiebung der Bildungstemperaturen in der Reihe (starke Erhöhung beim Mg-Salz, mässige Erniedrigung beim Cu-Salz) stehen im Einklang damit, dass erhöhte Löslichkeit und grosse Zerfallskonstante die Bildungstemperatur nach oben, erniedrigte Löslichkeit und kleine Zerfallskonstante nach unten verschieben. Dies kann wohl als Beweis dafür angesehen werden, dass die erheblichen Abweichungen in der Löslichkeit und der Zerfallskonstante dieser Doppelsalze von den übrigen, Ursache für das Herausfallen der Bildungstemperaturen aus der Reihe der andern sind.

Versucht man den Einfluss der Löslichkeiten von $M^{\cdot\cdot}SO_4$ auf die Bildungstemperaturen an der Hand der Lage der Löslichkeitslinien zu verfolgen, so müssen für diesen Vergleich die Doppelsalze von Kadmium und Kupfer fortgelassen werden, weil in dem Temperaturintervall, wo bei den echten Vitriolen die 7-Hydrate stabil sind, für $CuSO_4$ nur das 5-Hydrat, für $CdSO_4$ nur das $^8/_3$-Hydrat stabil sind, deren Löslichkeitslinien natürlich nicht mit denen der 7-Hydrate verglichen werden können. Deswegen sind in die Fig. 8 nur die Löslichkeitslinien von $ZnSO_4$, $MgSO_4$, $CoSO_4$, $NiSO_4$ und $FeSO_4$ aufgenommen. Die neben den Kurven angegebenen Bildungstemperaturen der Doppelsalze liegen um so tiefer, je höher die Löslichkeitslinie liegt, wieder mit Ausnahme des Magnesiumsulfats, für dessen abweichendes Verhalten die Ursachen bereits oben angeführt sind. — Die beiden Vergleichsmethoden führen also im wesentlichen zu demselben Resultat, dass mit zunehmender Löslichkeit der einen Doppelsalzkomponente die Bildungstemperatur bei analogen Doppelsalzen erniedrigt wird, obwohl die für die Ableitung dieses Satzes notwendigen Voraussetzungen hier nur in roher Annäherung zutreffen können.

Überblickt man die gewonnenen Ergebnisse, so erkennt man, dass sich durch systematische Untersuchung analoger Doppelsalze in der Tat Beziehungen zwischen deren Eigenschaften und denen ihrer Komponenten auffinden lassen.

Insbesondere für die Bildungstemperatur von Doppelsalzen können durch konsequente Anwendung des Massenwirkungsgesetzes — unter sehr vereinfachenden Voraussetzungen — Folgerungen abgeleitet werden,



die von den experimentell festgestellten Tatsachen in grossen Zügen bestätigt werden. Abweichungen treten nur dort auf, wo die Voraussetzungen auch nicht mehr angenähert erfüllt sind. In diesen Fällen lässt sich der Sinn der Abweichung bestimmen, so dass auch die scheinbaren Ausnahmen die entwickelten Vorstellungen bestätigen. Freilich sind alle gefundenen Beziehungen bisher rein qualitativer Natur, und so ist eine gewisse Willkür in der Interpretation der Resultate nicht ausgeschlossen, zumal wenn man berücksichtigt, dass bei der Doppelsalzbildung noch andere Faktoren als die hier behandelten mitwirken.

Berlin, N.,
Wissenschaftlich-Chemisches Laboratorium,
April 1905.

Der Vergleich des Platinthermometers mit dem Normalthermometer zwischen 444° und −190° C., mit Beobachtungen über konstante Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des Eises.

Von

Morris W. Travers und **A. G. C. Gwyer**[1]).

(Mit 1 Figur im Text.)

Einleitung.

Während der letzten Jahre hat der eine von uns sich mit Untersuchungen beschäftigt, welche die genaue Bestimmung niedriger Temperaturen erforderten. Die Bestimmungen wurden mittels Gasthermometern gemacht, die auf dem Prinzip des konstanten Volumens beruhten und mit Wasserstoff oder mit Helium bei einem Anfangsdruck von 1000 mm gefüllt waren. Da diese Methode sich jedoch als schwerfällig und unbequem erwies, so entschlossen wir uns, ein Platinwiderstandsthermometer des Callendarschen Typus gegen das Gasthermometer zu kalibrieren und ersteres dann bei spätern Untersuchungen zu verwenden. Der Vergleich der beiden Thermometer wurde zwischen — 190 und 444° mit grosser Genauigkeit ausgeführt, und da das Temperaturgebiet über das hinaus sich erstreckt, welches von Callendar und Griffiths und von Harker und Chappuis untersucht ist, haben wir uns entschlossen, unsere Resultate zu veröffentlichen, obgleich von unserm Standpunkte aus dies nur als Vorarbeit zu andern Untersuchungen dienen soll.

Bei der Wiedergabe unserer Resultate haben wir uns der Callendarschen Bezeichnungen bedient. So bezeichnen wir mit R_0 den Widerstand einer Platindrahtspule beim Schmelzpunkt des Eises und mit R_{100} den Widerstand derselben bei der Temperatur des gesättigten Dampfes beim absoluten Normaldruck, der im Laboratorium des University College, Bristol, 759·55 mm Quecksilber von 0° entspricht. Dann

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von Geo. W. Heimrod.

ist der Koeffizient der Widerstandsänderung α gegeben durch die Gleichung:

$$\frac{R_{100} - R_0}{100\, R_0} = \alpha .$$

Ist nun R der Widerstand der Spule bei der Platintemperatur T_p, so ist:

$$R = R_0 (1 + \alpha' T_p').$$

Callendar und Griffiths[1]) haben gezeigt, dass die Differenz Δ zwischen der Platinskala und der Gasskala für das Gebiet zwischen 0 und 444·55° (dem Kochpunkt des Schwefels auf der konstanten Druckstickstoffskala) mittels einer Parabelgleichung berechnet werden kann:

$$\Delta = \delta \left(\frac{T}{100} - 1 \right) \frac{T}{100};$$

wobei T die Temperatur auf der Gasskala und δ eine Konstante bedeuten. Callendar hat vorgeschlagen, dieses Prinzip als Grundlage einer praktischen Temperaturskala zu verwenden, und Johnson und Matthey haben sich grosse Mühe gegeben, für diesen Zweck reines Platin herzustellen. Für solch Material ist α ungefähr 0·00388 oder 0·00390, und der Wert von δ beträgt ungefähr 1·5.

Frühere Untersuchungen.

Harker und Chappuis[2]) haben einen Satz von Platinthermometern, für die der Wert von α ungefähr 0·003865 war, mit dem konstanten Volumenstickstoffthermometer verglichen und haben gefunden, dass die Differenz zwischen den zwei Temperaturskalen sich aus der Callendarschen Gleichung berechnen lässt, wenn man für δ Werte zwischen 1·54 und 1·55 einsetzt. Der Vergleich wurde über ein Temperaturgebiet zwischen — 23 und 455° gemacht, und die Fehler überschritten bei den höhern Temperaturen nicht 0·2°.

Neuerdings hat Harker[3]) diese Untersuchung fortgesetzt, indem er die Platinthermometer mit einem konstanten Volumenstickstoffthermometer verglich, welches bei 0, 100 und 444·55° geeicht war. Da nun der letzte Wert derjenige Callendars ist für den Siedepunkt des Schwefels auf der konstanten Druckluftskala, so sind diese Beobachtungen auch in Wirklichkeit auf die konstante Druckluftskala bezogen. Harker benutzte hierbei ein Widerstandsthermometer, wie es im British Association Report für 1899 (p. 243) beschrieben ist, für das der Wert von α 0·00389 ist. Setzte man $\delta = 1·51$, so zeigten die Temperaturen,

[1]) Phil. Trans. A. **179,** 119 (1891).
[2]) Phil. Trans. A. **194,** 37 (1900).
[3]) Phil. Trans. A. **203,** 343 (1904)

die man aus den Beobachtungen an den zwei Thermometern berechnete, eine Maximaldifferenz, welche den wahrscheinlichen Beobachtungsfehler nur in dem höhern Gebietsteil überschritt.

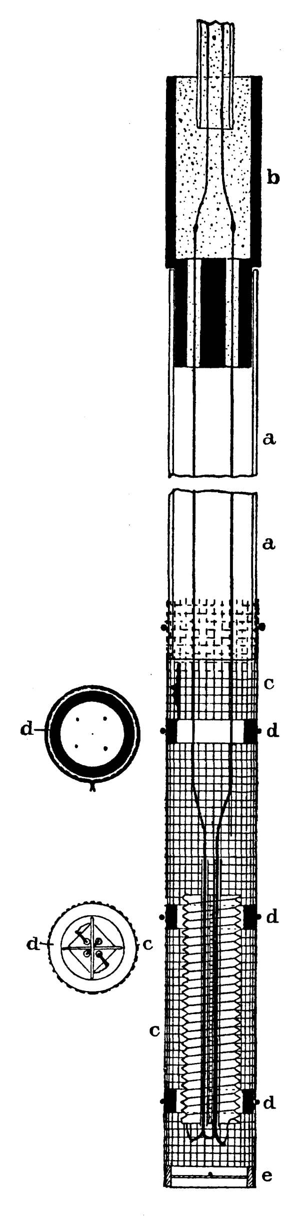
Am Schluss seiner Arbeit gibt Harker eine Tabelle der entsprechenden Werte von T_p und Δ, die sich auf Grund von $\delta = 1{\cdot}50$ zwischen — 200 und 1100° berechnen. Da es nun bekannt ist, dass die Gleichung zur Berechnung der Abweichungen zwischen den beiden Skalen bei niedrigen Temperaturen nicht angewandt werden kann, so erscheint dies überflüssig und irreführend.

Mehrere Forscher haben unabhängig hiervon die Platin- und Gasthermometer bei tiefen Temperaturen miteinander verglichen, aber ob sie nun kein Normalplatin verwendet haben, oder ob es ihnen nicht gelungen ist, die Temperaturen genügend konstant zu halten, jedenfalls sind die Resultate nicht ohne weiteres mit den oben erwähnten streng vergleichbar. Die Resultate von Dewar und Fleming und von Olszewski sind von Callendar[1]) zusammengefasst; sie zeigen je nach der Art des verwendeten Platins verschiedene Abweichungen von der Parabelgleichung. Holborn und Wien[2]) haben die Platin-, Luft- und Wasserstoffskalen bei Temperaturen zwischen 300 und 500° verglichen, und ebenso bei — 78 und bei — 190°. Sie benutzten eine Platinspule, die, um den durch unkonstante Temperatur bedingten Fehler möglichst zu verringern, innerhalb der Gasthermometerkugel angebracht war. Mit Platin, dessen α gleich 0·00378 war, fanden sie zwischen — 78 und 500° eine sehr genaue Annäherung an die Parabelgleichung, aber bei — 190° zeigte sich eine Abweichung von 2·3°. Wir haben gefunden, dass selbst bei — 78° die Abweichung ganz deutlich wird.

Versuchsapparate.

Das Thermometer bestand aus einer von ungefähr 130 cm langem Platindraht gedrehten Spule, deren Widerstand beim Schmelzpunkt des Eises 7 Ohm betrug. Die Drahtenden waren an ca. 0·3 mm dicken Zuführungen angeschmolzen, und diese Zuleitungen zusammen mit den Enden der Kompensationszuleitungen waren an die entsprechenden Enden von vier isolierten Kupferdrähten gelötet, welche in einer Bleiröhre eingeschlossen waren. Der Widerstand wurde mittels Widerständen bestimmt, die nach Angabe von Professor Callendar von der Cambridge Scientific Instrument Co. hergestellt waren. Die einzelnen Widerstands-

[1]) Phil. Mag. Februar 1899.
[2]) Wied. Ann. **59**, 213 (1896). — Drud. Ann. **6**, 242 (1901).



spulen wurden von dem einen von uns vor Beginn der Experimente sorgfältig kalibriert. Da die Spulen aus einem Platinsilbergemisch bestanden, dessen Temperaturkoeffizient 0·000 24 ist, so war es nötig, jedesmal, wenn eine Beobachtung gemacht wurde, die Temperatur zu messen und den Wert auf Null zu reduzieren. Die Widerstandsstöpsel wurden vor jedem Versuch gereinigt; ebenso wurde der Nullpunkt auf dem Schleifkontaktwiderstand bestimmt, der aber zwischen den einzelnen Versuchsserien selten um mehr als 0·0001 Ohm oder im Laufe der zwei Jahre um mehr als 0·0005 Ohm abwich. Ein selbstgemachtes Galvanometer des zwei Spulen astatischen Typus wurde benutzt, und es war möglich, bei Einschaltung des höchsten Widerstands in den Stromkreis den Schleifkontakt mit einer Genauigkeit einzustellen, die 0·0002 Ohm entspricht. In Verbindung mit diesen Instrumenten fanden die gebräuchlichen Schlüssel usw. Verwendung.

Das fundamentale Intervall des Thermometers.

Um den Eis- und Dampfpunkt zu bestimmen, wurden die Platinspule und die Zuführungen in einer Glasröhre eingeschlossen, die bis zur Höhe von ungefähr 3 cm über der Spule etwas Paraffin enthielt. Ein identischer Wert für den Eispunkt wurde dadurch erhalten, dass das Thermometer, welches durch eine mit seitlichen Löchern versehene Glasröhre geschützt war, direkt in das Gemisch von Wasser und schmelzendem Eis eintauchte. Die Versuchsresultate, die nicht in den Einzelheiten wiedergegeben zu werden brauchen, sind wie folgt:

Zeit und Ort:		Eispunkt bestimmt	Dampfpunkt bestimmt	α
Juli 1903	London	dreimal	zweimal	0·0038989
Oktober 1903	London	„	einmal	0·0038977
Juli 1904	Bristol	„	zweimal	0·0038988

Der wahrscheinliche Wert des Koeffizienten ist daher ungefähr 0·003899. Man beachte, dass die maximale Abweichung im Eispunkt einer Einheit in der nächstfolgenden Dezimale entspricht. Die Abweichungen in den experimentellen Werten von α sind ganz auf Kosten der Fehler in der Bestimmung des Siedepunkts zu setzen. Auf jeden Fall aber ist ein Fehler von einer Einheit in der letzten Dezimale unbeträchtlich und entspricht einem Fehler von nur:

$$0{\cdot}005^{\circ} \text{ bei } + \ 33^{\circ}\ T_p$$
$$0{\cdot}05^{\circ} \text{ bei } -200^{\circ}\ T_p.$$

Vergleich des Platin- und des Wasserstoffthermometers in flüssiger Luft.

Das zu diesem Zweck benutzte Wasserstoffthermometer ist schon von dem einen von uns in Gemeinschaft mit den Dr. Dr. Senter und Jaquerod[1]) beschrieben. Die Arbeitsmethode und der Genauigkeitsgrad der Ablesungen sind bis ins einzelne besprochen, so dass nur noch erwähnt zu werden braucht, dass der maximale Fehler niemals 0·05° bei —190° überschreitet. Beim Eispunkt beträgt der Gasdruck im Thermometer ungefähr 1000 mm.

Das Platinthermometer wurde durch eine Klammer so gehalten, dass die Spule die Kugel des Gasthermometers fast berührte. Die flüssige Luft, welche letztere umgab, war in einem versilberten zylindrischen Vakuumgefäss, 20 cm im Durchmesser und 5 cm tief, enthalten, welch letzteres sich in der zweiten und dritten Versuchsserie innerhalb eines etwas grössern versilberten Vakuumgefässes befand. In den Raum zwischen den beiden Gefässen wurde ein wenig flüssige Luft gegossen, und sowohl die Öffnung des konzentrischen Raumes, wie auch die Öffnung des innern Gefässes wurden mit Schafswolle verstopft.

Bei dieser Anordnung betrug die Temperaturerhöhung, indem die Luft verdampfte, 0·002° pro Minute. Unter diesen Umständen kann man wohl sicher annehmen, dass die Temperatur keines der beiden Thermometer von dem des Bades um einen merkbaren Betrag differierte.

Bemerkenswert ist, dass unter solchen Umständen die flüssige Luft von der Oberfläche zu verdampfen, aber regelmässigen Fraktionierungen nicht zu unterliegen scheint.

Im folgenden geben wir die Resultate unserer Versuche wieder.

---

[1]) Diese Zeitschr. **45**, 416 (1903).

A. $R_0 = 7\cdot3322$ Ohm $\alpha = 0\cdot003\,899$.

Datum	R	T_p	T. H. Skala	Δ (beob.)	Δ ($\delta = 1\cdot90$)
11. Juni 1903	1·5141	— 203·53	— 192·72	10·84	10·72
20. „ „	1·6170	— 199·91	— 189·45	10·36	10·42
23. „ „	1·5265	— 203·13	— 192·27	10·86	10·68
24. „ „	1·5459	— 202·45	— 191·71	10·74	10·65
24. „ „	1·5799	— 201·26	— 190·62	10·64	10·60
25. „ „	1·6257	— 199·66	— 189·18	10·48	10·39
25. „ „	1·6289	— 199·54	— 189·03	10·51	10·38
25. „ „	1·5215	— 203·31	— 192·48	10·83	10·72

In dieser Serie war die flüssige Luft nur in einem einzigen versilberten Vakuumgefäss.

B. $R_0 = 7\cdot3319$ Ohm. $\alpha = 0\cdot003\,899$.

Datum und Zeit	R	T_p	T. H. Skala	Δ	Δ ($\delta = 1\cdot90$)
3. Novbr. 1903, 12·00 vorm.	1·5901	— 200·86	— 190·33	10·53	10·50
3. „ „ 12·15 nachm.	1·5009	— 200·82	— 190·29	10·53	10·49
3. „ „ 2·00 „	1·6072	— 200·25	— 189·78	10·47	10·45
4. „ „ 5·00 „	1·6123	— 200·07	— 189·61	10·46	10·43
4. „ „ 11·00 vorm.	Vakuumgefäss wieder mit flüssiger Luft gefüllt				
4. „ „ 12·15 nachm.	1·6573	— 198·50	— 188·14	10·37	10·30
4. „ „ 2·15 „	1·6754	— 197·86	— 187·61	10·25	10·25
4. „ „ 3·00 „	1·6781	— 197·77	— 187·57	10·20	10·24

C. $R_0 = 733\cdot19$ Ohm. $\alpha = 0\cdot003899$.

Datum und Zeit	R_0	T_p	T. H. Skala	Δ	Δ ($\delta = 1\cdot90$)
11. Novbr. 1903, 2·00 nachm.	1·6364	— 199·24	— 188·84	10·40	10·36
11. „ „ 3·00 „	1·6487	— 198·80	— 188·51	10·29	10·33
11. „ „ 3·55 „	1·6583	— 198·46	— 188·14	10·32	10·30
11. „ „ 4·50 „	1·6668	— 198·16	— 187·85	10·31	10·27

Die zweite und dritte Versuchsserie sind wahrscheinlich die genauesten, da in ihnen die Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung eine sehr kleine war.

Wenn wir den Wert von Δ für die Temperatur -190^0 für Werte von δ gleich 1·90 und 1·50 berechnen, so erhalten wir:

$\Delta\,(T = 190,\ \delta = 1\cdot90)$ $\quad 10\cdot47^0$

$\Delta\,(T = 190,\ \delta = 1\cdot50)$ $\quad 8\cdot27^0$

Diese Differenz ist von der gleichen Ordnung, wie die von andern Forschern gefundene.



Vergleich der Thermometer bei der Temperatur der festen Kohlensäure und Alkohol.

Ein Gemisch von fester Kohlensäure und Äther oder rektifiziertem Methylalkohol ist häufig zur Innehaltung einer konstanten Temperatur verwendet worden. Olszewski gibt an, dass die Temperatur so lange konstant bleibt, als die Mischung die Konsistenz von Butter hat, aber dass die Temperatur steigt, sobald sich Äther auf der Oberfläche zeigt. Er gibt die Temperatur zu — 78·2° an.

Unsere Experimente haben uns überzeugt, dass zur Erzielung der besten Resultate die feste Kohlensäure frei von Klumpen sein muss, und zum Alkohol — denn der Gebrauch des Äthers hat keinen Vorteil — hinzugefügt werden muss, bis die Mischung die Konsistenz einer ziemlich dünnen Paste besitzt und mit einem Glasstab gerührt werden kann. Das Umrühren muss häufig wiederholt werden.

Bei Beginn der Versuche hatten wir mit der Schwierigkeit zu kämpfen, die Platinspule der Einwirkung des Gemisches auszusetzen, aber zu gleicher Zeit vor der Spannung während des Umrührens zu schützen. Wurde der nackte Draht in die Mischung getan, so ergab sich der Wert von R_0 vor und nach einem Experimente immer verschieden; wurde aber die Spule in einer Glasröhre mit seitlichen Löchern eingeschlossen, so wurde die Zirkulation des Gemisches verhindert, und die Resultate waren abweichend. Die Schwierigkeit wurde schliesslich dadurch behoben, dass die Spule mit einer Röhre aus Drahtgaze umgeben wurde, wie Fig. 1 zeigt. Hierin sind Glas- und Gazeröhren im Querschnitt gezeichnet, das Thermometer dagegen voll. *a* ist eine Glasröhre, die in die Gazeröhre hineinreicht und an dem Guttaperchakopf *b* des Thermometers befestigt ist. *c* ist eine Nickelgazeröhre, die dadurch stabil gemacht ist, dass sie mit Draht an der Glasröhre *a* und an dünnen Guttaperchaoften *d d* befestigt ist, welch letztere auch dazu dienen, die Berührung der Spule und Zuführungen mit der Gaze zu verhindern. *e* ist ein an die Röhre gelöteter Messingring mit Drahtrost.

Das Gasthermometer war dasselbe, das in den Versuchen mit flüssiger Luft benutzt worden war. Da indes der Inhalt der Kugel nur bei 100°, 0 und — 185° [1]) bekannt war, so wurde das Volumen bei — 80° mittels einer Parabelgleichung mit zwei Konstanten berechnet. Als unsere Werte für das Volumen haben wir genommen:

100°	24·332 ccm
0°	24·262
— 78°	24·216
— 185°	24·162

[1]) Phil. Trans. A. **200**, 138.

Die Anordnung der Thermometer und der Vakuumgefässe war die gleiche, wie in den Versuchen mit flüssiger Luft; der einzige Unterschied in der Manipulation bestand darin, dass das Bad von Zeit zu Zeit umgerührt wurde. Die Resultate sind wie folgt.

A. $R_0 = 7{\cdot}3319$ Ohm. $\alpha = 0{\cdot}003\,899$.

Datum und Zeit	R	T_p	T. H. Skala	Δ	$\partial T/\partial$ Zeit
22. Oktbr. 1903, 3·55 nachm.	5·0213	— 80·83	— 78·25	2·58	
22. „ „ 4·25 „	5·0230	— 80·77	— 78·21	2·57	0·002
22. „ „ 5·00 „	5·0242	— 80·74	— 78·19	2·55	0·001
23. „ „ 10·00 vorm.	5·0276	— 80·62	—	—	0·000
23. „ „ 5·30 nachm.	5·0448	— 80·02	— 77·23	2·79	0·001
24. „ „ 10·00 vorm.	5·4336	— 66·41	— 64·40	2·01	0·004
24. „ „ 10·20 „	5·4506	— 65·82	— 63·72	2·10	0·103
24. „ „ 2·30 nachm.	5·6961	— 57·23	— 55·47	1·76	0·035
24. „ „ 3·25 „	5·9782	— 47·35	— 46·04	1·31	
24. „ „ 4·15 „	6·0160	— 46·06	—	—	

B. $R_0 = 7{\cdot}3319$ Ohm. $\alpha = 0{\cdot}003\,899$.

Datum und Zeit	R	T_p	T. H. Skala	Δ	$\partial T/\partial$ Zeit
27. Oktbr. 1903, 12·20 nachm.	5·0194	— 80·87	— 78·28	2·59	
27. „ „ 2·20 „	5·0223	— 80·80	— 78·27	2·53	0·006
27. „ „ 4·05 „	5·0243	— 80·73	— 78·18	2·55	0·006
28. „ „ 10·00 „	5·0441	— 80·04	— 78·38	2·66	
28. „ „ 4·00 „	5·0545	— 79·68	— 77·09	2·59	

Obgleich diese Resultate darauf hindeuten, dass ein Gemisch von fester Kohlensäure und Alkohol während mehr als 36 Stunden in der Temperatur um weniger als einen Grad variiert, so bleibt es doch nur während der ersten paar Stunden stetig genug für diesen Zweck. Nehmen wir die ersten drei Beobachtungen einer jeden Serie, so erhalten wir das Resultat:

Mittlere T_p	Mittlere T. H. Skala	Δ	δ (berechn.)
— 80·79°	— 78·23	2·56	1·84

Setzen wir für ∂ den Wert 1·90 ein, den wir beim Vergleich der Thermometer in flüssiger Luft erhalten haben, so erhalten wir für Δ den Wert 2·64, wobei wir einen Fehler von weniger als 0·1° machen.

Versuche, konstante Temperaturen unter dem Gefrierpunkt des Wassers zu erhalten.

Es ist uns nicht gelungen, Vergleiche unserer Thermometer bei andern Temperaturen als — 78° und der der flüssigen Luft anzustellen. Verflüssigte Gase, wie z. B. Stickoxyd und Äthylen in Mengen bis zu

100 ccm gaben nicht genügend konstante Temperaturen, und grössere Quantitäten waren nur bei unerschwinglichem Kostenaufwand erhältlich. Versuche wurden auch angestellt, um die Thermometer in Bädern aus schmelzenden festen Körpern, wie z. B. Äthylacetat, zu vergleichen; aber leider ohne Erfolg.

Vergleich der Thermometer beim Umwandlungspunkt des Natriumsulfats.

Richards und Wells[1]) haben gezeigt, dass der Umwandlungspunkt des Natriumsulfatdekahydrats in das Anhydrid als Normaltemperatur in der Thermometrie betrachtet werden kann. Sie massen diese Temperatur mit drei Baudinschen Thermometern und mit einem Tonnelotschen Thermometer, wobei sie aus Resultaten, die unter sich um 0·01° variierten, als mittlern Wert 32·383 auf der Normalskala fanden.

Um die Umwandlungstemperatur auf der Platinskala zu messen, stellten wir uns etwas reines Natriumsulfat her, trockneten die Kristalle und pulverisierten sie. Das Pulver wurde in einem Becher auf dem Wasserbade bis zu ca. 40° erhitzt, bis eine breiige Masse entstand. Mit dieser wurde das Gefäss beschickt, welches das Thermometer umgab, und dieses Gefäss war wiederum von einer Röhre umgeben, welche Paraffinöl (p. 440) enthielt. Das Gefäss, welches das Sulfat enthielt, bestand aus einem 8 cm weiten und 20 cm hohen Glaszylinder mit rundem Boden. Der Zylinder war in einem grossen Thermostaten befestigt, und es zeigte sich, dass, wenn die Temperatur des letztern bei ungefähr 32·6° gehalten wurde, die Temperatur des Natriumsulfats sehr konstant blieb und durch das Umrühren nicht beeinflusst wurde.

Datum	R_0	R	T_p	T_c	Δ
12. Oktober 1904	7·3325	8·2704	32·799	32·383	— 0·416
13. „ „	„	8·2701	32·788	„	— 0·405
26. „ „	„	8·2706	32·805	„	— 0·422

Der Wert von δ, der dem mittlern Wert von Δ entspricht, ist 1·98; identisch, wie wohl zu beachten ist, mit dem bei — 190° beobachteten und sehr nahe gleich dem bei — 78° gefundenen, nämlich 1·84. In der Tat scheint eine Parabelgleichung für die Berechnung von Δ zwischen 30 und — 190° zugrunde gelegt werden zu können, die einen maximalen Fehler verursacht, der nicht grösser ist als 0·2°

[1]) Diese Zeitschr. **26,** 690 (1898); **43,** 465 (1903).

bei ungefähr —100°. Dieses Resultat ist hauptsächlich abhängig von der Genauigkeit unserer Bestimmung des Umwandlungspunktes von Natriumsulfat auf der Platinskala und derjenigen von Richards und Wells auf der Wasserstoffskala. Wenn dieses Resultat richtig ist, so scheint, da der Wert 1·5 von δ für Δ 0·329 bei 32·38° gibt, bei dieser Temperatur ein Unterschied von 0·08° zwischen der konstanten Druckluftskala und der konstanten Volumenwasserstoffskala zu bestehen.

Vergleich der Thermometer bei höhern Temperaturen.

Um uns zu vergewissern, dass unsere Thermometer sich bei höhern Temperaturen normal verhalten, wiederholten wir die ursprünglichen Versuche von Callendar und Griffiths und erhielten dasselbe Resultat.

Der Siedepunkt des Naphtalins, des Benzophenons und des Schwefels am Platinthermometer.

Der in diesen Versuchen benutzte Apparat war dem von Callendar und Griffiths[1]) beschriebenen ganz ähnlich. Bei den zwei organischen Substanzen war der obere Teil der Meyerschen Glasröhre durch einen Kork verschlossen, und eine gebogene Abflussröhre aus Glas diente dazu, den Dampf zu kondensieren und die Flüssigkeit in einen Behälter abzuleiten. Die Konstanz der Temperatur während der Destillation diente als Merkmal der Reinheit der Substanz.

Das Naphtalin war zuerst aus absolutem Alkohol umkristallisiert, sodann destilliert und schliesslich vor einem jeden Versuch nochmals destilliert. Das Benzophenon (Kahlbaum) wurde in Alkohol gelöst, sodann wurde zu der heissen Lösung so viel Wasser gegeben, bis eine Trübung entstand, worauf Äther hinzugefügt wurde, bis die Lösung wieder klar war. Beim Stehen schieden sich grosse Kristalle aus, die von der Mutterlauge getrennt, im Exsikkator getrocknet und destilliert wurden.

Für die Versuche mit Schwefel benutzten wir bisweilen reinen Schwefel, bisweilen rohen Stangenschwefel, ohne jedoch irgend welchen Unterschied im Resultat zu finden.

Naphtalin. — Callendar und Griffiths[2]) haben den Siedepunkt mittels eines Platinthermometers gemessen und den Wert 217·94° gefunden, wobei sie als Siedepunkt des Schwefels 444·55° auf dem konstanten Druckluftthermometer annahmen. Crafts[3]) bestimmte den Koch-

[1]) Phil. Trans. A. 1891, 119.
[2]) Loc. cit. [3]) Bull. Soc. Chim. (2) **39**, 282.

punkt mittels eines Luftthermometers und fand 218·06°. Vor kurzem haben Jaquerod und Wassmer[1]) den Dampfdruck an der Skala eines konstanten Volumenthermometers gemessen, welches beim Schmelzpunkt des Eises mit Wasserstoff unter einem Druck von 500 mm gefüllt war. Ihre Resultate für Temperaturen, die einem Druck um 760 mm herum entsprechen, lassen sich in der folgenden Form ausdrücken.

$$T_p = 217{\cdot}68 + 0{\cdot}057\,(p - 760).$$

Resultate ($\alpha = 0{\cdot}003\,899$).

Datum	R_0	R	T_p	$T_p + \Delta$ ($\delta = 1{\cdot}5$)	T ($J.$ und $W.$)
7. Novbr. 1904	7·3325	13·4291	213·20	216·99	216·63
11. „ „	7·3322	13·4490	212·91	217·64	217·28
11. „ „	7·3322	13·4487	212·90	217·63	217·28

Man ersieht daraus, dass unsere Resultate, die auf dieser Basis berechnet sind, 0·36° höher sind, als die von Jaquerod und Wassmer, und 0·10° höher als die von Callendar und Griffiths. Die Übereinstimmung mit den letztern ist indes gut genug, um unsere Ansicht zu bestätigen.

Benzophenon. — Callendar und Griffiths[2]) bestimmten den Siedepunkt bei 305·8°, während Jaquerod und Wassmers Resultat die Form annimmt:

$$T_p = 305{\cdot}44 + 0{\cdot}062\ (p - 760).$$

Das Ergebnis eines einzigen Versuchs, den wir anstellten, ist folgendermassen.

Datum	R_0	R	T_p	$T_p + \Delta$ ($\delta = 1{\cdot}5$)	T ($J.$ und $W.$)
18. Novbr. 1904	7·3322	15·8171	296·73	306·19	305·83

Wieder ist das in dieser Weise berechnete Resultat 0·36° höher, als das von Jaquerod und Wassmer; somit stimmt es genau mit dem von Callendar und Griffiths überein.

Schwefel. — Nach Callendar und Griffiths ist der Siedepunkt des Schwefels am konstanten Druckluftthermometer gegeben durch die Gleichung:

$$T_p = 444.53 + 0{\cdot}082\ (p - 760).$$

Chappuis und Harker[3]) haben als Kochpunkt des Schwefels auf der konstanten Volumenstickstoffskala den Wert 445·27° gefunden.

---

[1]) Journ. Chim. Phys. **2**, 52.
[2]) Loc. cit.
[3]) Brit. Assoc. 1899, 245.

Resultate ($R_0 = 7{\cdot}3325$, $\alpha = 0{\cdot}003899$).

Datum	R	T_p	T (*C.* und *G.*)	Δ	δ
28. September	19·3738	421·08°	444·37	23·29	1·52
29. „	19·3817	421·36	444·24	22·81	1·50
4. Oktober	19·3806	421·32	444·06	22·74	1·49
4. „	19·3766	421·18	„	22·88	1·50
4. „	19·3735	421·08	„	22·98	1·50
4. „	19·3825	421·39	„	22·67	1·48

Als Mittel aus diesen Resultaten können wir also annehmen:

T_p	T (*C.* und *G.*)	δ
421·23°	444·14	1·50

oder wenn man den Wert von Chappuis und Harker — der ja 0·74° höher ist — für den Siedepunkt einsetzt, erhält man für δ den Wert 1·54 (p. 438).

Zusammenfassung.

Wie vorauszusehen war, ist es möglich, die Parabelgleichung von Callendar und Griffiths zur Berechnung der Unterschiede zwischen der Platintemperaturskala und der Skala des Gasthermometers zu verwenden, obgleich das Gebiet, über das dieselbe anwendbar ist, sowie der Wert der Konstante δ die Möglichkeit ausschliessen, dieselbe zu andern Zwecken, als zur Interpolation zu benutzen. Eine Normaltemperaturskala, die auf Callendars drei festen Punkten basiert, unter Benutzung von Normaldraht und der Annahme von 1·5 als Wert für δ, würde bei tiefen Temperaturen offenbar zu absurden Resultaten führen, und das Umgekehrte kann von unsern Beobachtungen gesagt werden. Um die Sache noch einmal kurz zusammenzufassen, wollen wir die Resultate, auf die wir in dieser Arbeit Bezug genommen haben, nochmals zusammenstellen.

Art des Gasthermometers	Beobachter	δ
Konstanter Druck—Luft (0 bis 444°)	*Callendar* + *Griffiths*	1·50
Konstantes Volumen—Stickstoff (— 23—445°)	*Chappuis* + *Harker*	1·54
Konstantes Volumen—Stickstoff, geeicht durch konstanten Druck—Luft bei 444° (500—1000°)	*Harker*	1·51—1·49
Konstantes Volumen—Wasserstoff (— 190—34°)	*Travers* + *Gwyer*	1·90

Über Umwandlungsvorgänge polymorpher Substanzen.

Von

Hermann Steinmetz.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Theoretischer Teil.

Der Übergang zweier polymorpher Kristallmodifikationen ineinander findet im allgemeinen unter sprungweiser Änderung des Volumens statt. Eine Ausnahme von diesem Verhalten tritt nur dann ein, wenn nach Tammann (Kristallisieren und Schmelzen S. 26) die neutrale Volumenkurve, auf welcher die Differenz der spezifischen Volumina der beiden Modifikationen, $\Delta_v = 0$ ist, die Umwandlungskurve in der p-T-Ebene schneidet. Im Schnittpunkte vollzieht sich die Umwandlung ohne Veränderung des Volumens. Für je zwei polymorphe Modifikationen kann es nur einen (möglicherweise natürlich auch keinen) solchen Punkt geben; daher ist es ein grosser Zufall, wenn ein solcher besonderer Umwandlungspunkt in leicht zugänglichen Druckgebieten, zumal bei Atmosphärendruck, gefunden wird.

Dagegen muss die Umwandlung ohne Volumenänderung bei polysymmetrischen Scheinmodifikationen gerade als ein Charakteristikum für Polysymmetrie nach Groth (Einleitung in die chemische Kristallographie, S. 4) angesehen werden. Denn in diesem Falle handelt es sich nicht um zwei physikalisch verschiedene Modifikationen oder Kristallstrukturen, sondern nur um lamellaren Aufbau gleicher Strukturen in verschiedener Orientierung (= Zwillingsbildung). Ändert sich die Orientierung aus irgend welchen Ursachen, etwa Temperaturveränderungen, so können geradezu verschiedene Modifikationen und Umwandlungen vorgetäuscht werden; und doch liegt immer die physikalisch gleiche Substanz vor. Alle skalaren Eigenschaften sind die gleichen und können daher von bestimmten Verhältnissen beeinflusst keine sprunghaften Änderungen erfahren, selbst wenn die Endzustände infolge der verschiedenen Anordnung gleicher Strukturen für gewisse vektorielle Eigenschaften prin-

zipielle Unterschiede, wie optische Ein- und Zweiachsigkeit, zeigen. Dass eine derartige Aufbauänderung an einem bestimmten Temperaturpunkt, der also dann äusserlich den Charakter eines Umwandlungspunktes zeigen würde, erfolgt, ist unwahrscheinlich, wenngleich nicht unmöglich.

Mit besonderer Wahrscheinlichkeit waren Fälle von Polysymmetrie zu erwarten[1]) unter Kristallen mit polysynthetischer Zwillingsstruktur und einem Umwandlungspunkt, bei dessen Überschreitung die vorher nur infolge der Zwillings-, bzw. Drillingsbildung angenähert vorhandene höhere Symmetrie der Kristallform wirklich erreicht wird. Es wurden daher einige derartige Substanzen dilatometrisch untersucht, und die erhaltenen Resultate sind kurz folgende:

Na-Mg-Uranylacetat, $(C_2H_3O_2)_9(UO_2)_3MgNa.9H_2O$, zeigt unter Atmosphärendruck bei 27·5° einen Umwandlungspunkt, wobei die monokline, pseudohexagonale Substanz wirklich hexagonal wird. Eine merkliche Veränderung des Volumens findet dabei nicht statt; dagegen eine Verkleinerung des Ausdehnungskoeffizienten. Ist v das spezifische Volumen der monoklinen, v' das der hexagonalen Substanz, so ist $\frac{dv}{dT} > \frac{dv'}{dT}$. Unter einem Drucke von 53 kg pro qcm erhöht sich die Umwandlungstemperatur auf 30°. Daher $\frac{dT}{dp} = 0{\cdot}05$. Am Umwandlungspunkte ist dann eine plötzliche Volumenvergrösserung von ca. 0·2 % zu beobachten. Eine Abkühlungskurve liess unter Normaldruck am Umwandlungspunkte keine Wärmetönung erkennen.

Isopropylaminplatinchlorid, $PtCl_4.2(CH_3)_2CH_2NH_2HCl$. Die monoklinen, pseudorhombischen Zwillingspakete dieser Substanz wandeln sich unter Atmosphärendruck bei 32° in einheitliche rhombische Kristalle unter einer Volumenvergrösserung von ca. 0·04 % um. Unter 53 kg Druck liegt der Umwandlungspunkt etwa 0·5° höher, daher $\frac{dT}{dp} = 0{\cdot}01$; die Volumenänderung hat sich etwas vermindert und beträgt etwa 0·03 %. Die Ausdehnungskoeffizienten verhalten sich wie bei dem Uransalz.

Auch hier konnte unter Normaldruck keine Wärmetönung beobachtet werden.

[1]) In seiner Abhandlung über polymorphe Substanzen (Zeitschr. f. Krystallogr. **38**, 110. 1904) gebraucht Gossner den Ausdruck „pseudosymmetrisch", der eigentlich nur einen bestimmten Habitus einer Modifikation bezeichnet, für „polysymmetrisch".



Natronkatapleït, ein Calciumnatriumzirkonsilikat, wandelt sich bei normalem Drucke bei ca. 35 aus komplizierten monoklinen, pseudohexagonalen Kristallen in hexagonale Substanz um. Die hierbei allerhöchstens stattfindende Volumenänderung kann nicht mehr als 0·03 % betragen. Eine Änderung des Ausdehnungskoeffizienten ist kaum bemerkbar.

Tridymit, SiO_2, wandelt sich bei ca. 115°, oft unter starker Überschreitung dieser Temperatur, aus wahrscheinlich triklinen Drillingen in hexagonales, aber von Quarz verschiedenes Kieselsäureanhydrid um. Dabei erfährt sein Volumen eine Vergrösserung von ca. 0·6 %.

Calciumchloraluminat, $AlO_3Ca(CaCl)3H_2O + 2H_2O$, geht bei 35·8° unter Atmosphärendruck aus dem monoklinen, pseudohexagonalen Zustand in wirklich hexagonale Substanz über. Das Volumen erfährt dabei eine Verkleinerung. Mangel an dieser schwer zugänglichen Substanz verhinderte nähere Untersuchung.

Chromglaserit, $(CrO_4)_2K_3Na$, geht beim Erwärmen zwischen 150—175° allmählich aus komplizierten, pseudohexagonalen optisch zweiachsigen Zwillingskristallen in einachsige hexagonale Kristalle über, ohne merkliche Änderung des Volumens (höchstens 0·006 %) und Ausdehnungskoeffizienten. Umgewandelt behält er seine Struktur auch nach dem Erkalten bei.

Nimmt man für das Uransalz die Umwandlung unter dem Druck 1 kg als ohne Volumenänderung vor sich gehend an, so würde hier der besondere Umwandlungspunkt Tammanns vorliegen, wo beim Druck 1 kg die neutrale Kurve die Umwandlungskurve schneidet. Da aber mit Erhöhung des Druckes die Umwandlungstemperatur steigt, so kann jener Schnittpunkt unmöglich der maximalen Umwandlungstemperatur (loc. cit. Seite 28) entsprechen. Jener Schnittpunkt muss also den Eintritt der neutralen Kurve in das Umwandlungsgebiet, der dem Minimum der Umwandlungstemperatur entspricht, bezeichnen. Es ist also das kleine, in schematischer Fig. 1 ausgezogene Stück der Umwandlungskurve realisiert. Die Lage der neutralen Kurve ist unbestimmt, S ihr Schnittpunkt mit der Umwandlungskurve. Auffallend ist das Fehlen einer erkennbaren Wärmetönung. Da Tammann

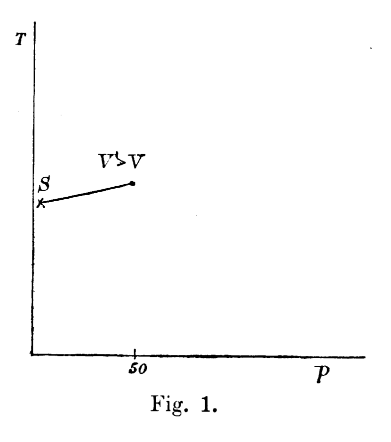


Fig. 1.

die Unmöglichkeit eines Schnittpunktes der zwei neutralen Kurven mit einer Umwandlungskurve nachwies, so bleibt für den vorliegenden Fall keine andere Erklärung als die, dass die die Umwandlung begleitende Wärmetönung zu klein ist, um beobachtet werden zu können. Die Annahme, dass so sehr ähnliche Strukturen sich ineinander mit sehr geringer Wärmetönung umwandeln, ist ja auch plausibel.

Beim Katapleït scheint unter dem Drucke 1 kg ebenfalls die Umwandlungskurve von der neutralen Kurve geschnitten zu werden. Druckversuche konnten wegen der geringen Menge des kostbaren, entliehenen Materials nicht angestellt werden.

Beim Isopropylaminplatinchlorid mit seiner sehr geringen, mit wachsendem Drucke abnehmenden Volumenvergrösserung am Umwandlungspunkte, ist der Schnittpunkt der neutralen mit der Umwandlungskurve noch nicht erreicht. Da die Umwandlungstemperatur mit Erhöhung des Druckes noch steigt, so wird bei dieser Substanz der Schnittpunkt der maximalen Umwandlungstemperatur entsprechen. Die Verhältnisse der Wärmetönung liegen wahrscheinlich ähnlich wie bei dem Uransalz.

Jedenfalls haben die eben besprochenen Fälle (einschliesslich des Calciumchloraluminats und Tridymits) trotz ihrer ausgeprägt polysynthetischen Zwillingsstruktur nichts mit der Polysymmetrie Groths zu tun, sondern erweisen sich nach dem Vorhergehenden als normale, polymorphe Substanzen[1]).

Als polysymmetrische Substanz kommt von den untersuchten Körpern nur das Kaliumnatriumchromat in Betracht. Ihm fehlt ein scharf definierbarer Umwandlungspunkt; die Temperatur, bei welcher die eine oder andere Form entsteht, hängt von äussern Umständen ab: die trockenen, pseudohexagonalen, aus kalter Lösung stammenden Kristalle gehen zwischen 150—175^0 ganz allmählich in einachsig, hexagonale über, während eine heisse Lösung schon unterhalb 100^0 einachsige Prismen von gleichem spezifischen Gewichte ausscheidet (Gossner). Beide Formen besitzen gleichen Ausdehnungskoeffizienten, gehen ohne Volumenänderung ineinander über und sind bei normaler Temperatur nebeneinander vollkommen beständig, trotz ihrer augenscheinlichen optischen Verschiedenheit.

Nach den Erfahrungen dieser Arbeit sind also solche polysymmetrische Körper unter Substanzen mit bestimmtem Umwand-

[1]) In dem zitierten Buche Groths sind auf Grund damals unvollständiger Versuche das Uran- und Platinsalz unter den polysymmetrischen Substanzen angegeben.



lungspunkte kaum zu erwarten, auch wenn diese ausgeprägt polysynthetische Zwillingsbildung zeigen.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. v. Groth für die Anregungen zu dieser Arbeit, sowie für die in seinem Institut gewährten Mittel herzlich zu danken.

Experimenteller Teil.

Zu den Versuchen wurden Dilatometer benutzt, wie sie in van't Hoff: „Bildung und Spaltung von Doppelsalzen", Seite 37, beschrieben sind. Die Grössenverhältnisse, besonders Weite der Kapillare, sind natürlich dem jeweiligen Zwecke angepasst.

Die Füllung wurde, wie an angegebenem Orte beschrieben, vorgenommen. Als Steig- und Füllflüssigkeit diente destilliertes Petroleum (Fraktion über 180°), oder Paraffinöl (Fraktion über 270°). Die Substanzen sind durch Evakuieren im Dilatometer sorgfältig von eingeschlossener und anhaftender Luft zu befreien, da sich sonst beim Erwärmen Blasen bilden, welche den Versuch natürlich unbrauchbar machen. Soll das Dilatometer bei Temperaturen über 100° gebraucht werden, so ist es vorteilhaft, bei der Füllung das Petroleumreservoir nicht, wie van't Hoff es beschreibt, mit Gummistopfen an das Dilatometer anzuschliessen, sondern einige Zentimeter oberhalb der Dilatometerkugel eine weite Glasröhre anzuschmelzen, diese mit Petroleum zu füllen und das ganze in ein Bad von angemessener Temperatur zu setzen und zu evakuieren. Auf diese Weise wird nämlich die Füllflüssigkeit von aller gelösten Luft befreit, welche bei höherm Erhitzen sonst sicher unter Blasenbildung entweicht. Erst wenn aus der erhitzten Kugel des Evakuierens keine Blasen mehr aufsteigen, wird das beim Rohr abgesprengt, und an seiner Stelle eine lange Kapillare angesetzt.

Als Thermostat diente ein 6 Liter fassendes Ölbad, dessen gleichmässige Durchwärmung ein zickzackförmiger Rührer aus Glasrohr mit ca. 150—200 Touren in der Minute bewirkte.

Die Temperatur wurde an einem mit Normalthermometer verglichenen Thermometer mit $^1/_5$°-Skala und der Lupe abgelesen. Der herausragende Quecksilberfaden war immer gleich lang. Die Temperaturkonstanz wurde teils mit Regulator, teils mit der Hand hergestellt. Genauigkeit $\pm$0·1°.

Die einzelnen Ablesungen sind Mittelwerte aus etwa sechs in Abständen von 5 Minuten gemachten Ablesungen. Die Zeitdauer bis zur Erreichung eines konstanten Dilatometerstandes bei der Temperaturerhöhung um 1° hängt natürlich von den Grössenverhältnissen des Dilatometers ab; in der Regel war sie nach ca. 7 Minuten erreicht.

Uranylnatriummagnesiumacetat, $(UO_2)_3Mg.Na(C_2H_3O_2)_9.9H_2O$.

Chemische und kristallographische Beschreibung dieses Salzes findet sich bei Erb, Neues Jahrbuch f. Mineralogie, Beil. VI, 121 (1889), und Wyrouboff, Bull. Soc. Min. 1901, 93. Siehe auch Zeitschr. f. Krystallogr. **37**, 191 (1903). Ref.

Nach Wyrouboff erhält man nur unter 15° einfache monokline Kristalle, die aber schon bei geringen Erschütterungen in komplizierte monokline Drillinge übergehen, wie sich solche auch direkt aus Lösungen über 15° abscheiden. Beide Arten von Kristallen sind Ausbildungsformen derselben Modifikation. Die Drillinge haben pseudohexagonale Symmetrie, und zwar liegen die Lamellen auf einer der hexagonalen Basis entsprechenden, meist als Dreieck ausgebildeten Fläche so, dass sie auf deren Kanten senkrecht stehen. Teilweise sind die Lamellen so fein, dass ganze Partien zwischen gekreuzten Nikols dunkel erscheinen.

Beim Erwärmen verschwinden die Lamellen zwischen 27—29°, und die erwähnte dreiseitige Fläche löscht dann zwischen gekreuzten Nikols in allen Stellungen gleichmässig aus, ist also zur wirklichen hexagonalen Basis geworden. Beim Erkalten unter 27° treten die Lamellen wieder auf. Wyrouboff gibt keine Bestimmung des Umwandlungspunktes an, sondern sagt nur, dass die Umwandlung in einachsige Substanz bei 50° sicher erfolgt sei. Um daher den Umwandlungspunkt sicher im Bereiche der Beobachtungen zu haben, wurde ein Dilatometer mit dem Salze auf 60° erhitzt und beim Abkühlen von 5 zu 5° Temperaturkonstanz gehalten und abgelesen. Folgende Tabelle enthält die Ablesungen:

Kurve I, Fig. 4, I.

Dilatometerversuche bei Normaldruck.

Temperatur	Dilatometer	Differenz pro 5°
60°	41·40	
		3·30
55	38·10	
		3·40
50	34·66	
		3·60
45	31·06	
		3·53
40	27·53	
		3·50
35	24·03	
		3·50
30	20·53	
		3·88
25	16·65	
		4·10
20	12·49	

Ohne genauere Aufschlüsse über die Verhältnisse am Umwandlungspunkt zu geben, lässt dieser Vorversuch eine Zustandsänderung bei etwa 30° erkennen, da dort ein leichter Knick in der sonst geradlinig verlaufenden Kurve vorhanden ist.

Ein zweiter Versuch in der Nähe des Umwandlungspunktes ergab folgende Ablesungen:

Kurve II, Fig. 2.

Angewandte Menge: 6·6 g. Der Quecksilberfaden der Kapillare war bei 19°
192·4 mm lang und wog 0·64249 g.

Temperatur	Dilatometerstand	Differenz pro 0·4°
23·0	3·15	
24·0	4·29	0·46
25·0	5·46	
25·4	5·86	0·40
25·8	6·33	0·47
26·2	6·80	0·47
26·6	7·26	0·46
27·0	7·72	0·46
27·4	8·20	0·48
27·8	8·64	0·44
28·2	9·07	0·43
28·6	9·49	0·42
29·0	9·90	0·41
29·4	10·27	0·37
29·8	10·62	0·35
30·2	10·97	0·35
30·6	11·32	0·35
31·0	11·69	0·37
32·0	12·59	0·35
33·0	13·45	

Ist a das Gewicht der in der Dilatometerkugel enthaltenen Substanz, s deren spezifisches Gewicht, r der Radius der Kapillare, und h eine bestimmte Höhe der Kapillare, welche einer Volumenänderung der Substanz entsprechen soll, so kann man die Grösse dieser Volumenänderung pro 1 ccm der Substanz berechnen:

$v = \frac{r^2 \pi h . s}{a}$; r^2 ergibt sich unmittelbar durch Wägen eines Quecksilberfadens in der Kapillare von bestimmter Länge L. Demnach $V = \frac{G . h . s}{S . L . a}$, wobei G das Gewicht, S das spezifische Gewicht des Quecksilbers sind. Die Dilatometerstände sind in cm (mit willkürlichem Nullpunkt) angegeben.

Die Kurve besteht aus zwei geradlinigen Teilen von verschiedener, verschiedenem Ausdehnungskoeffizienten entsprechender Neigung, welche durch ein gebogenes Stück verbunden sind. Bei Beginn des gebogenen Stückes ist die Umwandlungstemperatur anzunehmen. Würde sich die Umwandlung sofort quantitativ durch die ganze Masse der Substanz fortpflanzen, so würden die beiden geradlinigen Strecken in diesem einen Punkt aneinander stossen. Der gebogene Kurventeil entspricht einem Gemisch von umgewandelter und nichtumgewandelter Substanz. Wäre mit der Umwandlung eine wesentliche Volumenveränderung verbunden, so müsste bei Vergrösserung nach oben, bei Verkleinerung nach unten eine Ausbauchung zu bemerken sein. Es findet sich höchstens eine Andeutung für eine minimale Vergrösserung in der etwas grössern Differenz zwischen 27 und 27·4°, welche Abweichung aber ebenso gut

als Ablesungsfehler betrachtet werden kann. Das Intervall der grössten Abweichungen vom Mittelwert des Dilatometeransteigens pro 0·4° beträgt auf den geradlinigen Teilen der Kurve 0·8 mm, entsprechend einem Fehlervolumen von $V = \frac{642{\cdot}9 \, . \, 0{\cdot}8 \, . \, 2{\cdot}56}{13{\cdot}549 \, . \, 192{\cdot}4 \, . \, 6{\cdot}6} = 0{\cdot}076$ cmm pro 1 ccm Substanz. Es könnte also als höchster Betrag für eine Volumenänderung dieser Wert in Betracht kommen. Dieser Wert ist allerdings nur ein Näherungswert, da das spezifische Gewicht s nicht das der Substanz bei Umwandlungstemperatur, sondern bei 15° ist, und eine Wägung der angewandten Substanz nicht ganz genau ausgeführt werden kann. Doch ist die Grössenordnung des berechneten Wertes sicher richtig.

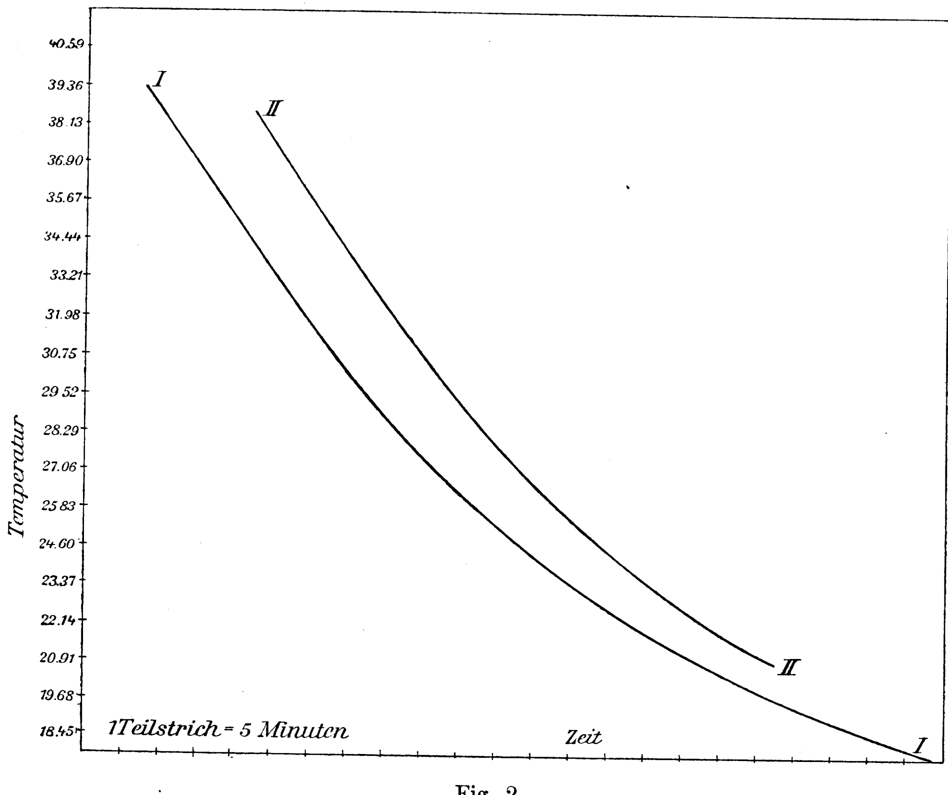


Fig. 2.

Da die Volumenänderung am Umwandlungspunkte eine Abhängigkeit vom Druck zeigen konnte, so wurden Dilatometerversuche unter erhöhtem Druck angestellt.

Der Versuch, eine oben an die Kapillare angeschmolzene, weitere Röhre unter entsprechender äusserer Kühlung mit fester Kohlensäure

zu füllen und zuzuschmelzen, hatte keinen Erfolg, da der unvermeidliche Wassergehalt der Kohlensäure, ferner nicht vergastes, flüssiges Kohlendioxyd die Ablesung am Meniskus des Petroleums unsicher machen, ganz abgesehen von den durch Temperaturschwankungen verursachten Unregelmässigkeiten des Druckes.

Dann wurde das gefüllte Dilatometer in ein Kupferrohr mit „Glue marine" (von Ducretet, Paris) eingekittet, wodurch bei richtiger Behandlung des Marineleims eine vollständig drucksichere und -dichte Verbindung zwischen Glas und Metall hergestellt wird. Das Kupferrohr konnte an eine Kohlensäurebombe angeschraubt werden; die Substanz stand also unter dem Sättigungsdrucke der flüssigen Kohlensäure.

Das Einkitten geschah in folgender Weise. In das nach oben offene Ende des fest eingespannten Kupferrohrs wurde eine kleine, fein durchbohrte Korkkappe etwa 7 cm tief eingeschoben, in welche die Dilatometerkapillare einpasste, und die ein Fliessen und Verstopfen der Röhre durch den flüssigen Marineleim verhindern sollte. Das Kupferrohr wurde dann mit der Flamme auf ca. 150° erhitzt, die ebenfalls heissgemachte Dilatometerkapillare in die Korkkappe eingesenkt, und der Zwischenraum mit geschmolzenem Marineleim ausgegossen. Es ist nötig, den Leim vorher durch etwa halbstündiges Erhitzen auf 130° von leichtflüchtigen Anteilen zu befreien, da er sonst nach dem Erkalten nicht genügend hart wird. Während der Versuche sorgte ein um die Kittstelle gewickelter, in Wasser tauchender Docht selbsttätig für dauernde Kühlung; so hergestellt, hielt die Kittung einen Druck von 50 Atmosphären acht Tage lang ununterbrochen tadellos aus.

Leider hielten die Glasdilatometer dem angewandten Druck nicht stand, sondern sprangen in der Regel mehrere Stunden nach Herstellung des Druckes an der Stelle, wo die Dilatometerkugel an die Kapillare angeblasen war. Es musste daher der Innendruck durch einen ungefähr ebenso starken von aussen ausgeglichen werden, was nach vielen vergeblichen Versuchen mit folgendem Apparate gelang (siehe Fig. 3.).

Die 2 mm wandstarke Röhre aus gezogenem Messing *A* trug innen den konisch durchbohrten Ring *B*, der mit einem aussen um das Rohr gelegten Ringe *C* durch Nieten verbunden und mit *A* gut verlötet war. *C* sollte nur die Festigkeit erhöhen und trug zwei parallele Flächen zum bequemen Einspannen in den Schraubstock. Das Dilatometer wurde durch das untere Rohrende eingeführt, und sein Gefäss lag, durch einen Gummiring von der direkten Berührung mit dem Metall geschützt, an dem Ring *B* an. Über die Kapillare (5—7 mm äusserer Durchmesser) wurden dann zwei 3—5 mm weit durchlochte Scheiben aus weichem und ein Wulstring aus hartem Gummi gezogen, auf welchen sich der Messingring *D* mit der Schraubenmutter *E* aufpressen liess. Schon bei mässiger Pressung stellten die gut mit Glycerin benetzten Gummi-

Gummischeiben zwischen B und D eine drucksichere Dichtung zwischen der Kapillare und Metallhülse her. Die Röhre A wurde dann mit 5 g fester Kohlensäure beschickt, welche nach dem Verschrauben mit F vergaste und den Druck im Dilatometer kompensierte.

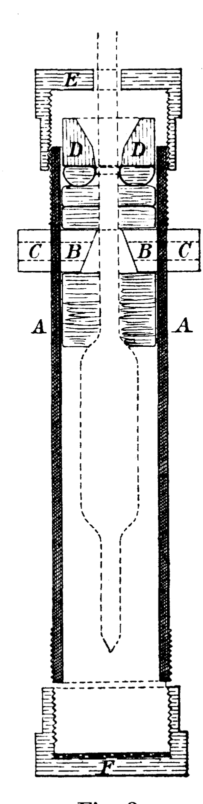


Fig. 3.

Die Druckdilatometerversuche erreichen nicht den Grad von Genauigkeit, den man sonst vom Dilatometer fordern kann, da sich hierbei eine Reihe von Fehlerquellen ergibt. Erstens kann man nicht beliebig enge Kapillaren verwenden, da deren Lumen durch Aussaugen mit einem in die Kapillare eingeschobenen Glasrohrfaden von der Steigflüssigkeit befreit werden müssen. Angesetzte Kapillaren würden nicht drucksicher sein. Zweitens könnte die elastische Nachwirkung des Glases Fehler ergeben. Doch scheint infolge des Aussendruckes diese Fehlerquelle ziemlich belanglos zu sein, da nach Herstellung des Druckes schon nach einer Stunde sich der Meniskus in der Kapillare praktisch nicht mehr änderte. Als dritte, schwerer wiegende Fehlermöglichkeit kommen die Druckänderungen in Betracht, welche aus den Temperaturschwankungen der Kohlensäurebombe entstehen. Um sie auf ein Minimum zu beschränken, wurde die Bombe durch Umhüllung mit Papier und spiegelndem Weissblech gegen Wärmeleitung und -strahlung möglichst geschützt. Als für den Druck massgebende Temperatur wurde die des mittlern Teiles der Bombe angesehen, die sich im Verlauf eines Versuches nur um ca. $0{\cdot}6^0$ änderte. Nimmt man die Dilatation des Glases dem Druck proportional an, so lässt sich aus der Differenz des Dilatometerstandes mit und ohne Druck eine Druckkorrektion berechnen. Doch zeigte sich durch direkte Experimente, dass die aus dieser Korrektion berechneten Werte etwa doppelt so gross sind, als die aus der Ablesung tatsächlich gefundenen. Demnach sind die Temperaturschwankungen in der Bombe (und damit auch die Druckschwankungen) tatsächlich nicht so gross, als sie das in der Hülle steckende Thermometer angibt, und wurden daher auch nur in der angegebenen Verkleinerung (Hälfte) in Rechnung gezogen.

Der Temperaturausgleich fand bei der grossen mit zu erwärmenden Metallmasse viel langsamer als sonst statt; war aber meist nach 20 Minuten erreicht.

Druckversuche mit *Na*-*Mg*-Uranylacetat.

Fig. 4. IIIa.

Temperatur	Dilatometer
26·80	30·97
28·55	33·82
30·60	36·15
33·10	39·65
35·05	42·70
39·10	47·80
41·65	50·60
45·40	54·90

IIIb.

Temperatur	Dilatometer
19·60	19·80
24·65	26·65
29·95	33·82
31·88	36·65
32·93	38·27
33·65	39·31
34·65	40·88
36·05	43·25
37·05	44·50
38·10	45·70
39·70	47·55
44·60	53·15

Da die mittlere Temperatur der Kohlensäurebombe 15° betrug, so ist der angewandte Druck etwa 53 Atmosphären.

Die aus diesen Zahlen abgeleiteten Kurven bestehen aus zwei geradlinigen Stücken (Anfang und Ende), welche der Substanz vor und nach der Umwandlung entsprechen. Die geringere Neigung des obern Endes lässt auf einen etwas kleinern Ausdehnungskoeffizienten der hexagonalen Modifikation, gegenüber der monoklinen schliessen. Das Verbindungsstück der beiden Geraden baucht diesmal deutlich nach links aus, ein Beweis, dass die Umwandlung von einer Volumenvergrösserung begleitet ist. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist eine sehr geringe, da sonst dieser Kurventeil viel steiler, im Idealfall senkrecht nach oben verlaufen müsste. Zieht man vom Beginne der Umwandlung eine Vertikale, bis sie die Verlängerung des obern geradlinigen Kurventeils schneidet, so stellt dieses Vertikalstück den Gesamtbetrag der Volumenänderung dar, der, da die Weite der Kapillare bekannt ist, und jenes Stück auf der Kurve gemessen werden kann, bestimmbar ist:

$$\left.\begin{aligned} V_{IIIa} &= \frac{397\cdot5\,.\,23\,.\,2\cdot56}{13\cdot550\,.\,291\cdot5\,.\,2\cdot85} = 2\cdot08 \text{ cmm} \\ V_{IIIb} &= \frac{397\cdot5\,.\,25\,.\,2\cdot56}{291\cdot5\,.\,13\cdot550\,.\,2\cdot85} = 2\cdot26 \text{ cmm} \end{aligned}\right\} \text{pro 1 ccm Substanz.}$$

Der Quecksilberfaden in der Kapillare war 291·5 mm lang bei 19° und wog 397·5 mg. Angewandte Substanz 2·85, spez. Gewicht 2·86, Vertikalstrecke 23, bzw. 25 mm.

Da die beiden Ablesungsreihen mit ein und demselben Dilatometer nur mit etwas verschobener Skala gemacht wurden, so sollten die Kurven eigentlich parallel laufen. Zwischen den Versuchen war das Rohr einige Tage nicht unter Druck; es scheint, dass infolge elastischer Nachwir-

kungen beide Male nicht ganz gleiche Versuchsbedingungen vorhanden waren, welche die schwache Divergenz der Kurvenstücke verursachten.

Der Umwandlungspunkt hat sich unter dem angewandten Drucke um ca. 2·5° erhöht, $\frac{dT}{dp} = 0{\cdot}05$.

Ein dritter Versuch mit anderer Substanz und anderm Dilatometer ergab übereinstimmende Resultate:

Fig. 4, Kurve IV:

Die Quecksilberfaden der Kapillare war 207·5 mm lang bei 17·5° und wog 376·4 mg. Angewandte Substanz 2·65 g; Vertikalstrecke 15·6 mm.

$$V = \frac{376{\cdot}4\,.\,15{\cdot}6\,.\,2{\cdot}56}{207{\cdot}5\,.\,13,\,5525\,.\,2{\cdot}65} = 2{\cdot}01 \text{ cmm pro 1 ccm.}$$

Temperatur	Dilatometer
21·70	32·72
25·60	36·60
29·50	40·35
31·90	42·82
32·90	43·88
33·95	45·05
34·90	46·22
35·90	47·08
36·90	47·95
38·05	48·82
39·05	49·60
41·00	51·20
45·00	54·37

Isopropylaminplatinchlorid, $PtCl_4 . 2(CH_3)_2 . CH_2NH_2 . HCl$.

Dieses Salz wurde zuerst von Hiortdahl[1]) als rhombisch beschrieben. Ries[2]) wies nach, dass zwar aus heisser Lösung rhombische Kristalle entstehen, welche sich aber beim Abkühlen unter 32° spontan in monokline Zwillingspakete mit pseudorhombischer Symmetrie umwandeln. Über 32° erwärmt, wandeln sie sich wieder in einheitliche, rhombische Kristalle zurück.

Aus den Zahlen, Seite 461, Kurve V (die mit * versehenen sind bei fallender Temperatur abgelesen), geht zunächst nur hervor, dass bei 32° eine geringe Änderung des Ausdehnungskoeffizienten stattfindet, da der Mittelwert für die Dilatometersteigung pro 1° unterhalb 32° grösser als oberhalb dieser Temperatur ist. Eine Volumenänderung ist bei diesem Übersichtsversuch nicht wahrnehmbar. Ein zweiter Versuch mit engerer Kapillare ergab folgende Ablesungen (Kurve VI):

[1]) Zeitschr. f. Krystallogr. **6**, 471 (1882).
[2]) Zeitschr. f. Krystallogr. **36**, 329 (1903).



Kurve V. Dilatometerversuche bei Normaldruck.

Temperatur	Dilatometer	Differenz pro 1°	
25	6·48		
27	8·63	1·075	
*28	9·78	1·15	
29	10·78	1·00	Mittel 1·08
*30	11·85	1·07	
31	12·96	1·11	
*32	14·00	1·04	
33	15·12	1·12	
*34	16·25	1·13	
35	17·24	0·99	
*36	18·30	1·06	„ 1·05
37	19·39	1·09	
*38	20·42	1·03	
39	21·43	1·01	
*40	22·48	1·05	
41	23·51	1·03	
*42	24·53	1·02	„ 1·01
43	25·50	0·97	
*44	26·60	1·10	
45	27·45	0·85	
*46	28·58	1·13	
47	29·62	1·04	
*48	30·63	1·01	„ 1·05
49	31,60	0·97	
50	32·70	1·10	

Kurve VI.

Der Quecksilberfaden in der Kapillare war 201·0 mm lang bei 19° und wog 201·5 mg. Angewandte Substanz 4·55 g. Spezifisches Gewicht 2·23.

Temperatur	Dilatometer
22·4	1·48
25·00	7·70
27·60	13·83
29·10	17·50
29·95	19·55
30·95	21·87
31·85	24·00
32·65	26·20
33·40	28·16
34·10	30·08
35·00	32·08
35·80	33·78
36·60	35·40
38·00	38·35
39·00	40·54
40·00	42·55
45·00	53·45

Die Kurve zeigt eine Unstetigkeit, welche einer Volumenvergrösserung entspricht. Vertikalstrecke = 12·5 mm. Daraus:

$$V = \frac{201{\cdot}5\,.\,12{\cdot}5\,.\,2{\cdot}23}{201{\cdot}0\,.\,13{\cdot}589\,.\,4{\cdot}55} = 0{\cdot}45 \text{ cmm pro 1 ccm.}$$

Druckversuche. $p = 52$ kg.

Kurve VII.		Kurve VIII.	
Temperatur	Dilatometer	Temperatur	Dilatometer
17·40	14·60	20·60	19·70
22·05	20·25	25·40	25·74
27·00	26·34	30·15	31·89
32·40	32·94	32·00	34·32
32·85	33·50	32·95	35·55
33·90	34·95	34·10	37·17
35·00	36·20	35·20	38·60
36·00	37·32	36·10	39·60
38·00	39·68	37·10	40·80
39·00	40·70	38·05	41·85
40·00	41·90	39·20	43·17
40·95	43·00	40·23	44·32
		45·60	50·40

I. Quecksilberfaden der Kapillare war 189·3 mm lang bei 19° und wog 266·4 mg.
II. „ „ „ „ 79·7 „ „ „ 17·5° „ „ 164·4 mg.
I.: 2·2 g Substanz. II.: 4·55 g Substanz.

Beide Kurven zeigen übereinstimmend eine bei 32·4° beginnende Ausbuchtung nach oben. Es findet also eine Volumenvergrösserung statt, deren Wert sich bei einer Vertikalstrecke von 3, bzw. 5 mm berechnet zu:

$$V_I = \frac{266{\cdot}4\,.\,3\,.\,2{\cdot}23}{189{\cdot}5\,.\,13{\cdot}549\,.\,2{\cdot}2} = 0{\cdot}32 \text{ cmm pro 1 ccm Substanz,}$$

$$V_{II} = \frac{164{\cdot}4\,.\,5\,.\,2{\cdot}23}{79{\cdot}7\,.\,13{\cdot}553\,.\,4{\cdot}55} = 0{\cdot}37 \quad ,, \quad ,, \quad 1 \quad ,, \quad ,, \quad .$$

Der Betrag der Volumenvergrösserung unter 53 Atmosphären Druck hat sich also gegen den bei Normaldruck nur wenig verkleinert. Ebenso ist die Umwandlungstemperatur nur um etwa 0·5° gestiegen. $\frac{dT}{dp} = 0{\cdot}011$.

Von Isopropylaminplatinchlorid und *Na-Mg*-Uranylacetat wurden auch Abkühlungskurven bei Normaldruck bestimmt. Die Substanz befand sich in einem kleinen silbernen Eimerchen, in dessen Achse eine feine Silberröhre die eine Lötstelle eines Eisenkonstantanthermoelementes trug. Die gepulverte Substanz war mit Petroleum getränkt. Das Eimerchen konnte an einem isolierenden Elfenbeindeckel in ein spiegelndes Metallgefäss eingehängt werden. Der ganze Apparat wurde dann erwärmt und der Abkühlung überlassen. Das Thermoelement war mit einem Deprez-d'Arsonvalschen Galvanometer mit Reflexionsmillimeterskala verbunden. Ein Ausschlag von 1 mm entsprach einer Temperaturänderung von 0·12°. Fig. 4 vereinigt die mehr als 200, in der Nähe des Umwandlungspunktes alle 15 Sekunden gemachten Ablesungen in zwei Kurven, welche keine Unstetigkeit erkennen lassen. Demnach muss die Wärmetönung am Umwandlungspunkte sehr gering sein.

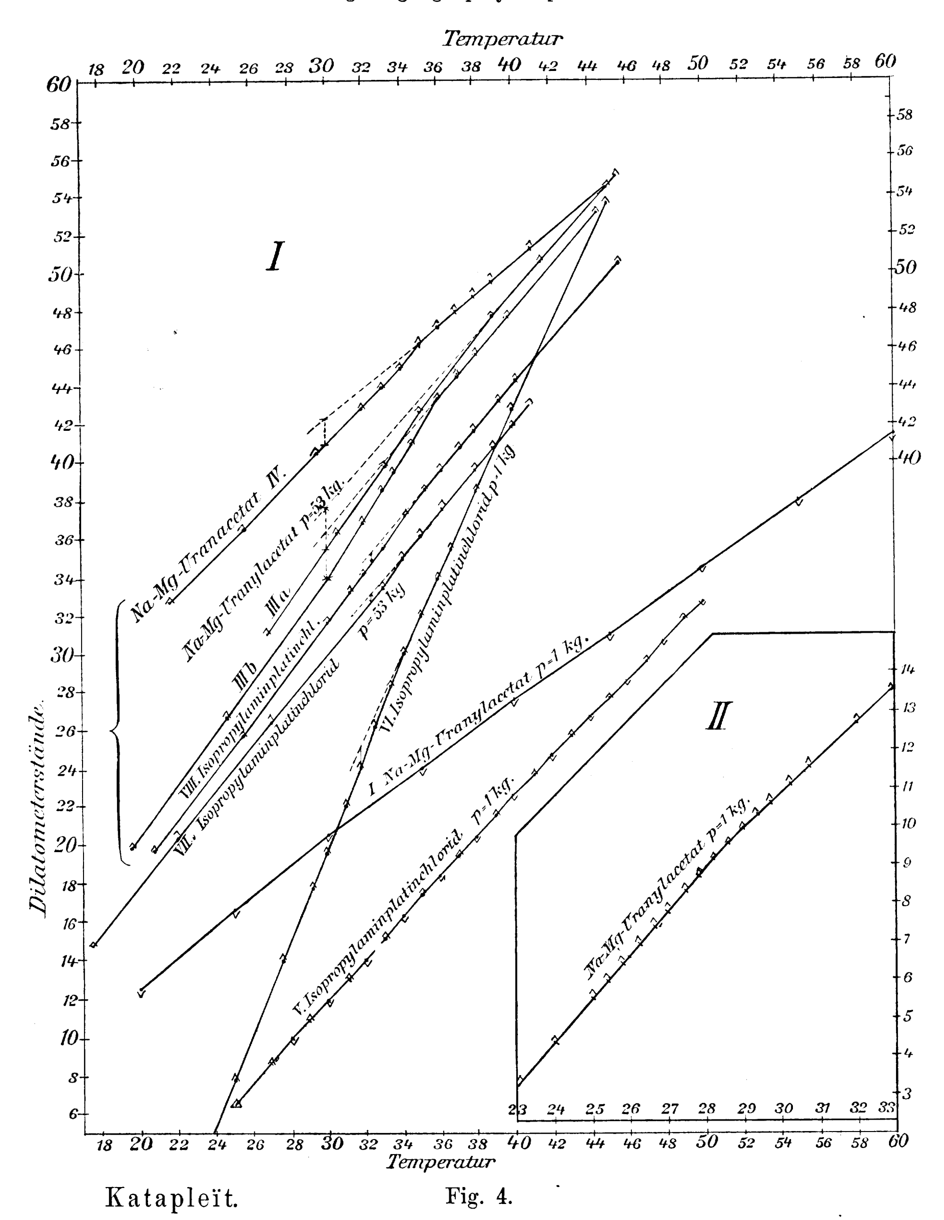


Fig. 4.

Katapleït.

Brögger[1]) gibt an, dass die Lamellen, welche zwischen gekreuzten Nikols eine Felderteilung auf der Basis von Katapleïtkristallen hervorbringen, beim Erhitzen auf 140° verschwinden. Flink[2]) beobachtete das Verschwinden der Lamellen bei ca. 120°.

[1]) Zeitschr. f. Krystallogr. **16,** 442 (1890).

[2]) Zeitschr. f. Krystallogr. **23,** 359 (1894).

Das dem Verfasser von Prof. Ussing freundlichst zur Verfügung gestellte Material, eine Anzahl von 1—2 mm dicken, bis 7 mm im Durchmesser betragenden sechsseitigen Tafeln, zeigte im parallelen Licht unter gekreuzten Nikols keine Auslöschung, sondern nur ein Mosaik unzähliger, feiner Zwillingslamellen, welche die Scheinbasis parallel der Prismen erster und zweiter Stellung durchzogen. An einem Dünnschliffe verschwanden die sehr deutlichen Lamellen beim Erwärmen zwischen 35 und 40°, und das gestörte zweiachsige Bild im konvergenten Licht ging in das einachsiger Substanz über. Der Umwandlungspunkt dieses Minerals scheint also sehr variabel zu sein und hängt wahrscheinlich mit der schwankenden chemischen Zusammensetzung (speziell Kaliumgehalt) zusammen.

Der Quecksilberfaden der Kapillare war 259·7 mm lang bei 25° und wog 246·0 mg. Angewandte Substanz 0·65 g; spezifisches Gewicht 2·74.

Temperatur	Dilatometer	Differenzen pro 1°	
28	7·95	3·00	
30	13·95	3·00	
32	19·95	3·025	Mittel 3·01
34	26·00	3·05	
35	29·05	2·95	
36	32·00	3·05	
37	35·05	2·92	
38	37·97	3·05	
39	41·02	2·93	
40	43·95	3·07	„ 3·00
41	47·02	3·01	
42	50·03	3·00	
43	53·03		
44	—	2·98	
45	59·00	2·99	
46	61·99	3·01	
47	65·00		
48	—	3·02	„ 3·00
49	71·04	2·94	
50	73·98	3·02	
51	77·00	3·03	
52	80·03	2·99	
55	89·00		

Als Fehlergrenze ergeben sich die grössten Abweichungen vom Mittelwert zu 1 mm, was einer möglichen Volumenänderung von $V = \frac{246{\cdot}0\,.\,1\,.\,2{\cdot}74}{259{\cdot}7\,.\,13{\cdot}543\,.\,0{\cdot}65} = 0{\cdot}3$ cmm pro 1 ccm entspricht. Eine ganz minimale Änderung des Ausdehnungskoeffizienten scheint bei 35° einzutreten, da das Mittel der Dilatometersteigung für 1° oberhalb 35° stets etwas kleiner ist als unterhalb.

Chromglaserit, $(CrO_4)_2K_3Na$.

Das Salz wurde durch Eindunsten einer Lösung von zwei Molen



K_2CrO_4 und einem Mol Na_2CO_3 dargestellt; die Kristalle waren die von Gossner[1]) beschriebenen pseudohexagonalen Zwillinge. Während man aus heissen Lösungen schon normale, hexagonale Kristalle erhalten kann, gehen die pseudohexagonalen Individuen beim Erhitzen erst zwischen 150—175° ganz allmählich in einachsige hexagonale Kristalle über. Sind sie genügend lange, d. h. etwa eine Stunde auf 180° erhitzt gewesen, so behalten sie ihre Einachsigkeit bei, andernfalls verwandeln sie sich im Laufe mehrerer Wochen allmählich wieder in die komplizierten Zwillinge zurück. Die Gleichheit der spezifischen Gewichte der monoklinen und hexagonalen Substanz, welche Gossner beobachtete, wurde durch das Dilatometer bestätigt.

Angewandte Substanz 4 g, spezifisches Gewicht 2·678.

Temperatur	Dilatometer	Differenz pro 10°	
130°	15·23	5·58	
140	20·81	5·65	
150	26·46	5·52	
160	31·98	5·53	Mittel 5·57
170	37·50	5·55	
180	43·06	5·55	
190	48·64	5·58	

Aus den grössten Abweichungen vom Mittel berechnet sich als grösstmögliche Volumenänderung: $V = \frac{0{\cdot}2^2 . 3{\cdot}14 . 0{\cdot}7 . 2{\cdot}678}{4} = 0{\cdot}059$ cmm pro 1 ccm. Die Wiederholung des Versuchs mit der umgewandelten Substanz ergab die gleichen Zahlen, womit die physikalische Identität der beiden Modifikationen bewiesen ist.

Eine noch verhältnismässig kleine Volumenänderung am Umwandlungspunkte zeigt Tridymit. Aus einem Trachitstücke von San Christobal in Mexiko wurden ca. 0·7 g reiner Tridymit herauspräpariert. Die Blättchen zeigten komplizierten Zwillingsbau nach den Prismen aller drei Stellungen. Im Erhitzungsapparat liess sich kein konstanter Umwandlungspunkt feststellen. Das Verlöschen der Lamellen erfolgte bei den einzelnen Blättchen zwar plötzlich, jedoch in einem Temperaturbereiche von 130 — 160°. Beim Erkalten treten die Zwillingslamellen oft mit beträchtlicher Unterkaltung (bis 90°) wieder auf; doch scheinen sich hierbei Zwillinge nach dem Prisma dritter Stellung nicht wieder zu bilden.

Nimmt man die ersten zwei Ablesungen als innerhalb der Fehlergrenzen liegend konstant an, so steigen die Differenzen pro 5° bis zu einem Maximum bei etwa 140°, um dann von 160° an wieder einen

[1]) Zeitschr. f. Krystallogr. **39**, 165 (1904).

Temperatur	Dilatometer	Differenzen pro 5°
110°	6·33	2·07
115	8·40	2·13
120	10·53	2·27
125	12·80	2·59
130	15·39	2·86
135	18·25	2·91
140	21·16	2·73
145	23·89	2·58
150	26·47	2·33
155	28·80	2·50
160	31·30	2·22
165	33·52	2·25
170	35·77	8·88
190	44·65	

konstanten Wert anzunehmen. Die Umwandlung erfolgt also auch hier in einem grössern Zeitintervall. Der Näherungswert für die als plötzlich bei 125° eintretende gedachte Volumenvergrösserung beläuft sich auf etwa 6 cmm pro 1 ccm Substanz.

Zum Schlusse mögen noch einige Substanzen folgen, bei denen im Laufe dieser Untersuchung qualitativ der Sinn der Volumenänderung bestimmt wurde.

Leadhillit, ein basisches Bleisulfatcarbonat von nicht ganz konstanter Zusammensetzung. Die monoklinen, pseudorhombischen Kristalle gehen bei 115° unter beträchtlicher Volumenvergrösserung in rhombische über.

Calciumchloraluminat, $AlO_3Ca[CaCl]3H_2O + 2H_2O$.

Eine gütigst vom Darsteller, Herrn G. Friedel[1]), überlassene Probe zeigte beim Erwärmen am Umwandlungspunkte der pseudohexagonalen in hexagonale Substanz eine kleine, aber unzweideutige Volumenverkleinerung. Ihr geringer Betrag mag Schuld sein, dass Friedel, l. c., bei Schwebeversuchen keine Veränderung des spezifischen Gewichts am Umwandlungspunkte konstatieren konnte.

Hexachloräthan, C_2Cl_6, zeigt bei seinen Umwandlungen rhombisch-triklin bei 45° und triklin-kubisch bei 71° beträchtliche Volumenvergrösserung. Die kubische Modifikation ist also die spezifisch leichteste.

Tetrabromkohlenstoff, CBr_4. Beim Übergang dieser monoklinen, grosse Winkelannäherung an kubische Formen zeigenden Kristalle in kubische tritt ebenfalls eine starke Volumenvergrösserung ein.

[1]) Bull. soc. fr. min. **20**, 122 (1897); Zeitschr. f. Krystall. **31**, 72 (1899) Ref.

München, 13. April 1905.
Laboratorium des mineralogischen Instituts.

Über Eisen- und Chromnitrid.

Von

Emil Baur und **G. L. Voerman.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

1. Eisennitrid.

Durch Überleiten von Ammoniak über erhitztes Eisenpulver entsteht ein Eisennitrid, Fe_2N, welches durch Wasserstoff wieder in Eisen und Ammoniak zurückverwandelt werden kann. Es handelt sich hier um eine experimentell umkehrbare Reaktion, deren Gleichgewichtslage analytisch bestimmt werden kann. In letzter Zeit ist diese Reaktion von Fowler[1]), allerdings ohne Bestimmung des Gleichgewichts, untersucht worden.

Ermittlung des letztern und gleichzeitige Bestimmung der Maximaltension des Eisennitrids würde die Berechnung der Dissociationskonstanten des Ammoniaks erlauben, einer Zahl, deren Kenntnis sowohl technisch (für die Synthese des Ammoniaks), als auch biologisch (für die Stickstoffbindung der Bakterien) von Interesse wäre.

Vom Eisennitrid teilt Fowler[1]) mit, dass es sich bei etwa 600° rasch zersetzt, und dass es nicht gelinge, die Verbindung durch Wirkung von Stickstoff auf Eisen zu erhalten, während Briegleb und Geuther[2]) angeben, durch Überleiten von Stickstoff über hellrotglühendes Eisen (im Porzellanrohr) Bildung des Nitrids in einer Menge von etwa 20% der theoretischen Ausbeute (für die Formel Fe_2N) beobachtet zu haben. Die Verfolgung der Zersetzungsspannung des Eisennitrids musste hierüber Klarheit verschaffen.

Die dazu benutzte, im wesentlichen schon früher beschriebene[3]), Anordnung bestand aus einem elektrisch geheizten Porzellanrohr, dessen offenes Ende mit Manometer und Luftpumpe in Verbindung stand, und in dessen Innerm das Nitrid in einem Porzellanschiffchen untergebracht wurde, während die Lötstelle des Thermoelements unmittelbar daneben

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **79,** 285—301 (1901).

[2]) Lieb. Ann. **122,** 240 (1862).

[3]) Muthmann und Baur, Lieb. Ann. **325,** 281 (1902).

lag. Das Nitrid stellten wir durch Überleiten von Ammoniak über Eisen dar, das im Wasserstoffstrom aus Eisenoxyd reduziert worden war. Dasselbe (von Kahlbaum bezogen) war frei von Schwefel und Kieselsäure und hinterliess beim Auflösen in Salzsäure nur einen ganz minimalen, vermutlich kohlehaltigen Rest. Das dargestellte Eisennitrid, analysiert durch Auspumpen des Stickstoffs im vorerwähnten Tensionsapparat[1]), enthielt 10·54 % N, während die Formel Fe_2N 11·14 % N verlangt.

Im ersten Versuch, der acht Tage dauerte (angewandt 2·937 g Nitrid), wurde die Temperatur mehrfach in Auf- und Abwärtsbewegung verstellt, ohne dass irgend wann eine Umkehr der Dissociationserscheinung bemerkt worden wäre. Bei 420° wuchs der Druck von 11 mm auf 422 mm in 16 Stunden, dann während zwei Tagen fast linear auf 550 mm. Temperaturerniedrigung auf 350° hatte nur eine kleine thermometrische Kontraktion auf 544 mm zur Folge, dann blieb der Druck während eines Tages merklich stehen, so dass also von dieser Temperatur abwärts die Zersetzungsgeschwindigkeit schon sehr gering ist. Bei 500° dagegen wird dieselbe ziemlich lebhaft, indem hier in sechs Stunden der Druck von 578—725 mm nahezu linear zunahm. Bei dieser Temperatur erweist sich also die Zersetzungsspannung grösser als eine Atmosphäre, und es enthielt der Gang des Versuchs keine Andeutung darüber, wie weit man noch vom Gleichgewicht entfernt wäre. Da nach Fowler und Hartog[2]) die Bildung des Nitrids exotherm verläuft (mit Entwicklung von 3000 kal.), so war noch zu prüfen, ob man bei niederer Temperatur mit der Zersetzungsspannung unter eine Atmosphäre herabkäme. Indessen hielt sich 720 mm Druck bei 200° während zwei Tagen konstant, ebenso bei 100° 696 mm während drei Tagen. — Das Ergebnis des Versuchs lautet dahin, dass sich aus Stickstoff von Atmosphärendruck und Eisen weder bei tiefen Temperaturen (200°), noch bei mittlern (500°) Eisennitrid bildet.

In einem zweiten, viertägigen Versuch verfolgten wir die Entwicklung des Stickstoffs bei 450° (± 10°) und bekamen dafür die in Fig. 1 dargestellte Kurve. (Auf die ausführliche Wiedergabe des Versuchsprotokolls glauben wir verzichten zu dürfen.) Die gestrichelte Stelle bei 450 mm Druck deutet eine Unterbrechung an, hervorgerufen durch eine vorübergehende Rückstellung der Temperatur auf 300°. Der lineare Verlauf des zweiten Kurvenstücks zeigt an, dass man bei einer Atmosphäre jedenfalls noch weit vom Gleichgewicht entfernt ist.

[1]) Eisennitrid gewogen: 0·702 g, darin Eisen, gewogen nach dem Wegpumpen des Stickstoffs: 0·628 g.

[2]) Journ. Chem. Soc. **79**, 299 (1901).



Es war nun noch zu prüfen, ob eine Nitridbildung unter gewöhnlichem Druck vielleicht bei hohen Temperaturen (1000°) stattfinde. Denn wenn auch die Wärmetönung positiv angegeben wird bei gewöhnlicher Temperatur, so könnte sie doch bei hoher in eine negative umschlagen, was eine Abnahme des Zersetzungsdrucks, allenfalls bis unter eine Atmosphäre, zur Folge hätte. Um dies zu prüfen, glühten wir, einem Vorschlage von Herrn Prof. Ostwald folgend, Eisendrähte elektrisch in einem von Stickstoff erfüllten Raum. Blanke Blumendrähte wurden zu mehrern zusammengedrillt und davon Spiralen von passender Länge hergestellt. Diese wurden in einer geräumigen Flasche

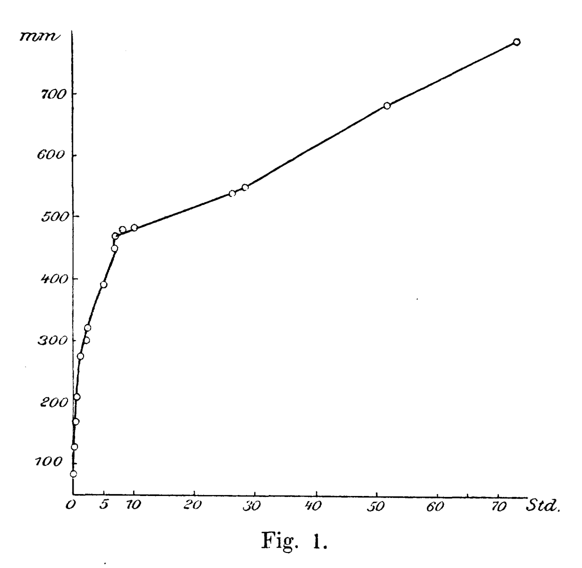


Fig. 1.

zwischen den Enden dicker Kupferdrähte aufgehängt, welche den Gummistopfen der Flasche durchbohrten und mit einem Regulierwiderstand an die Lichtleitung anzuschliessen waren. Ausserdem bekam die Flasche für die Füllung mit Stickstoff ein Gaszuleitungs- und Ableitungsrohr, welch letzteres unter Quecksilber endete. Der Stickstoff war nach der Vorschrift von Knorres[1]) dargestellt und wurde vor dem Gebrauch mit Schwefelsäure getrocknet und zur völligen Befreiung von Sauerstoff über glühende Spiralen von Kupferdrahtnetz geleitet. Nach Füllung der Flasche mit Stickstoff wurden die Eisendrähte in so helle Glut versetzt, als sie, ohne durchzuschmelzen, eben ertrugen. Indessen zeigte sich, dass, wenn nur die Füllung des Apparats mit Stickstoff vollkommen, und kein Rest von Sauerstoff zurückgeblieben war, die Eisendrähte

[1]) Die chemische Industrie **25,** 531 (1902). — Chem. Centralblatt 1903, I, 125.

beim Glühen blank blieben und an Gewicht dabei weder zu-, noch abnahmen.

Danach darf man sagen, dass unter keinen Umständen Eisen, sei es aus der Luft oder aus reinem Stickstoff von gewöhnlichem Druck, dieses Gas aufnimmt. Wenn das technische Eisen (Drähte, Nägel) trotzdem stets gebundenen Stickstoff spurenweise enthält, der nach dem Auflösen der Probe in Säure als Ammoniak nachweisbar ist, so wird derselbe vermutlich als Eisenstickstoffkohlenstoffverbindung darin enthalten sein, die im Hochofen durch Wirkung des Cyans auf Eisen entstehen mag.

Nachdem die Bildung von Eisennitrid unter gewöhnlichem Druck nicht erfolgte, versuchten wir es mit komprimiertem Stickstoff. Es wurde ein Stahlrohr mit 15 g aus Eisenoxyd mit Wasserstoff reduziertem Eisen beschickt, die in ihrer Lage durch Knäuel von Eisendraht in der Mitte des Rohrs festgehalten wurden. Das eine Ende des Rohrs war durch kapillare Röhren aus Kupfer mit einem Manometer und mit der Stickstoffbombe verbunden, während das andere durch einen aufschraubbaren Deckel luftdicht verschlossen werden konnte. Das Stahlrohr wurde durch ein weites eisernes Rohr (Gasrohr) hindurchgesteckt, das mit Asbestpappe umwickelt war, und dessen Enden mit Deckeln aus Asbest verschlossen waren. In dem Raum zwischen dem Stahlrohr und äussern Rohr wurde ein Thermoelement untergebracht. Das Ganze legte man in einen Verbrennungsofen und erhitzte es nach der Füllung mit Stickstoff auf 600°. Der Druck betrug anfänglich 14 Atmosphären. Während der achttägigen Dauer des Versuchs ging derselbe mit stetig abnehmender Geschwindigkeit auf 5·5 Atmosphären zurück, da eine vollkommenere Dichtung des Apparats ohne völliges Verlöten nicht zu erreichen war. Als dann der Versuch abgestellt wurde, ergab die Untersuchung, dass sich kein Nitrid gebildet hatte. Dass im Anfang solches entstanden wäre und sich später bei geringerm Druck wieder zersetzt hätte, war unwahrscheinlich, da sich dies in der Kurve der Druckabnahme hätte bemerkbar machen müssen. Indes ergab auch ein zweiter Versuch, bei welchem ein Druck von 13 Atmosphären während sieben Stunden aufrecht erhalten wurde, und die Temperatur 570° betrug, ein negatives Resultat.

Da bei den Temperaturen der Versuche die Dissociation des Nitrids ziemlich rasch verläuft, so können wir dasselbe von dessen Bildung annehmen und müssen also aus den Versuchen wohl schliessen, dass die Maximaltension des Eisennitrids noch höher liegt als 14 Atmosphären. Dies bedeutet für die Beständigkeit des Ammoniaks, dass bei 500—600°

Gleichgewicht nicht gegeben ist, bevor der Stickstoffpartialdruck den genannten Wert erreicht, bzw. überschritten hat, wenn gleichzeitig die Partialdrucke des Wasserstoffs und Ammoniaks diejenigen sind, die dem Gleichgewicht: $2\,Fe_2N + 3\,H_2 \rightleftarrows 4\,Fe + 2\,NH_3$ entsprechen.

Der experimentellen Bestimmung des letztern wird das Hauptinteresse dadurch entzogen, dass die Feststellung der Maximaltension des Eisennitrids unmöglich war. Nur um die ungefähre Lage der betreffenden Konzentrationen zu erfahren, wurden einige Versuche angestellt. Ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glas wurde in der Achse des vorerwähnten eisernen Rohrs angebracht und, wie oben, mit Asbestdeckeln verschlossen und in passender Weise in einen Verbrennungsofen eingebaut. Im Zwischenraum zwischen Eisen- und Glasrohr wurde wieder die Temperatur mit Thermoelement gemessen. Die Temperaturkonstanz, die man dabei erzielt, ist eine vortreffliche. Das Glasrohr enthielt reduziertes Eisen und Eisennitrid und konnte beliebig mit Wasserstoff oder Ammoniak, beide getrocknet, gespeist werden. Passend angebrachte Hähne und Quecksilbersperrungen erlaubten, den Reaktionsraum abzuschliessen und aus ihm in geeigneten Intervallen die Gase in eine Quecksilberbürette abzusaugen, worauf sie analysiert wurden. In der folgenden Tabelle 1 sind die erhaltenen Zahlen notiert. Unter ccm stehen die Gasanalysen in Kubikzentimetern, unter p die bezüglichen Partialdrucke, unter $\mathfrak{K}$ die daraus berechneten Gleichgewichtskonstanten $= \frac{p^2_{NH_3}}{p^3_{N_2}}$. Versuch 1 und 2 gehen von Ammoniak aus, Versuch 3, 4 und 5 von Wasserstoff. Die Dauer der Umsetzung betrug jeweils 40 Minuten, die Temperatur 480 ± 3^0, der Gesamtdruck eine Atmosphäre (Barometer: 750 mm, dazu im Reaktionsraum jeweils ein Überdruck von etwa 10 mm zur Zeit des Absaugens des Gases in die Bürette).

Der im Gase enthaltene Stickstoff entstammt dem Nitrid. Auf das Gleichgewicht von Wasserstoff und Ammoniak mit den festen Phasen wirkt er nur als indifferentes, verdünntes Gas. Je länger man die Gase mit dem Nitrid in Berührung lässt, desto mehr wächst er an, bis schliesslich das Nitrid verschwunden ist. Denn wenn man von Eisen und Ammoniak ausgeht, so ist seine Entstehung eine vorübergehende Erscheinung, dadurch hervorgerufen, dass die Bildungsgeschwindigkeit des Nitrids aus Eisen und Ammoniak grösser ist, als seine Zerfallsgeschwindigkeit in Eisen und Stickstoff. Zur isolierten Beobachtung des Gleichgewichts der Reaktion $2\,Fe_2N + 3\,H_2 = 4\,Fe + 2\,NH_3$ kann es eben nur kommen, weil sowohl jene Geschwindigkeit, als auch die

Zerfallsgeschwindigkeit des Ammoniaks bedeutend geringere sind, als der Umsatz nach der angeschriebenen Gleichung.

Tabelle 1.

Gas-beschaffenheit	ccm	p	$\mathfrak{K}$	Versuchs-nummer
NH_3	16·1	0·553	9·4	1
H_2	9·3	0·320		
N_2	3·7			
NH_3	11·4	0·396	12·4	2
H_2	6·7	0·232		
N_2	10·7			
NH_3	14·0	0·509	4·9	3
H_2	10·8	0·393		
N_2	2·7			
NH_3	11·4	0·410	3·6	4
H_2	10·0	0·360		
N_2	5·4			
NH_3	11·3	0·394	4·7	5
H_2	8·5	0·296		
N_2	8·9			

Hält man die Werte der Konstanten $\mathfrak{K}$ der Tabelle 1 damit zusammen, dass der Dissociationsdruck des Eisennitrids jedenfalls grösser ist als etwa 15 Atmosphären, so erhält man für die Beständigkeit des Ammoniaks einen unerwartet kleinen Wert. Danach muss wohl die Bestimmung der E.K. der Stickstoff—Wasserstoffkette, die Baur[1]) versuchte, als vermutlich misslungen preisgegeben werden. Auch die im elektrischen Wechselstromlichtbogen, der in einer Stickstoff-Wasserstoff-atmosphäre brennt, zu beobachtende Bildung von Ammoniak wird wohl kaum einem wahren Gleichgewicht entsprechen, sondern wird vielleicht auf dem Umwege über Stickoxyd durch Spuren von Sauerstoff oder Feuchtigkeit vermittelt, nachdem neuerdings Perman und Atkinson[2]) gezeigt haben, dass wenigstens oberhalb 900° die Zersetzung des Ammoniaks eine praktisch quantitative ist.

Nun haben kürzlich Haber und van Oordt[3]) die Dissociation des Ammoniaks direkt zu bestimmen gesucht und bei 1293° abs. Gleichgewicht gefunden mit: $p_{NH_3} = 0{\cdot}12\,.\,10^{-3}$, $p_{H_2} = 0{\cdot}75$, $p_{N_2} = 0{\cdot}25$ Atm. Damit wird $\frac{p^2_{NH_3}}{p^3_{H_2}\cdot p_{N_2}} = 1{\cdot}3\,.\,10^{-7}$. Rechnet man diesen Wert um für $T = 480 + 273 = 753^0$ abs. unter Berücksichtigung der Bildungswärme

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **29,** 305 (1902).

[2]) Proc. Roy. Soc. **74,** 110 (1904).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **43,** 111 (1905).

des Ammoniaks bei 17° unter konstantem Druck pro Mol = 12000 kal. und unter Berücksichtigung von deren Zunahme um 5 kal. pro Grad[1]), so kommt $\mathfrak{K}_{480} = 6{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$. Durch Vergleich mit den Gleichgewichtskonstanten der Tabelle 1 findet man damit für die Grössenordnung der Dissociationsspannung des Eisennitrids 10^4 Atmosphären, also eine experimentell unerreichbare Grösse.

Zu bemerken ist noch, dass das Gleichgewicht $2Fe_2N + 3H_2 \rightleftarrows 4Fe + 2NH_3$ bei genauerm Zusehen vermutlich eine gewisse Komplikation annehmen dürfte, indem das Eisennitrid wahrscheinlich der Alterung unterworfen ist und auch wohl keine selbständige Phase darstellt, sondern mit dem Eisen zusammen feste Lösung bildet. Dies darf man nach der Analogie mit dem Chromnitrid schliessen, bei dem dergleichen Eigenschaften zur Beobachtung gelangten, und zu deren Beschreibung wir nun übergehen.

2. Chromnitrid.

Obwohl das Chromnitrid, CrN, ein überaus beständiger Stoff ist, der weder von Säuren, noch von Alkalien, noch von überhitztem Wasser angegriffen wird, lässt er sich doch bei Nickelschmelzhitze in seine Bestandteile zerlegen[2]). Da es anderseits gelingt, durch Glühen von reduziertem Chrom in Stickstoff die Verbindung herzustellen[3]), so war zu erwarten, dass sich hier Maximaltensionen von erreichbaren Grössen unterhalb einer Atmosphäre würden messen lassen.

Das verwendete Chromnitrid war durch Wirkung von Ammoniak auf Chromchlorid hergestellt und war chlorfrei.

Beim ersten Versuch zeigte sich, dass unterhalb 700° die Dissociation sich sehr langsam entwickelt. Bei 800° erhob sich der Druck alsbald auf 24·5 mm, um von da an langsam mit abnehmender Geschwindigkeit innerhalb fünf Tagen auf 100 mm anzuwachsen. Hier war er aber noch nicht konstant geworden, sondern wuchs immer noch um etwa 1 mm in 4 Stunden. Wir hatten den Eindruck, dass es sich dabei um ein mit der Zeit sich verschiebendes Dissociationsgleichgewicht handle, also um ein Altern des Nitrids. Um dies zu prüfen, brachten wir in einem zweiten Versuch, nachdem der erste durch Ofenbruch sein Ende gefunden hatte, durch Erhitzen des Nitrids auf 900° einen Druck von 180 mm hervor, stellten sodann die Temperatur auf 790 ± 10°

---

[1]) Siehe Ostwald. Lehrb. der allgem. Chemie 2¹, 140. Für genauere Rechnung wäre noch ein quadratisches Glied zu berücksichtigen.

[2]) Ufer, Lieb. Ann. **112**, 294 (1859).

[3]) Briegleb und Geuther, Lieb. Ann. **122**, 237 (1862).

ein und beobachteten die Bewegung der Dissociationsdruckes. In der Tat zeigte sich, dass derselbe nach Rückgang auf einen Minimumwert bei 100 mm wieder langsam zu steigen anfing. Hierauf erniedrigten wir den Druck auf 67 mm und beobachteten dessen Wiederanstieg, der auch alsbald über die vorher erreichten Werte, entsprechend der inzwischen verstrichenen Zeit, hinauswuchs. Die folgende Tabelle 2 und zugehörige Fig. 2 enthält die Daten des Versuches.

Tabelle 2.

Dissociation des Chromnitrids bei $790 \pm 10°$.

von oben		von unten	
Zeit	Druck in mm	Zeit	Druck in mm
0 Min.	174·5	0 Min.	67·5
3 „	172·5	42 „	85·5
9 „	170·5	82 „	99·0
15 „	168·5	7 Stdn.	111·5
21 „	166·5	30 „	134·0
27 „	164		
37 „	162		
59 „	157		
$1^1/_2$ Stde.	151		
$2^1/_2$ „	141		
3 „	139·5		
$5^1/_2$ „	128·5		
$19^1/_2$ „	103		
$43^1/_2$ „	108·5		
69 „	126		

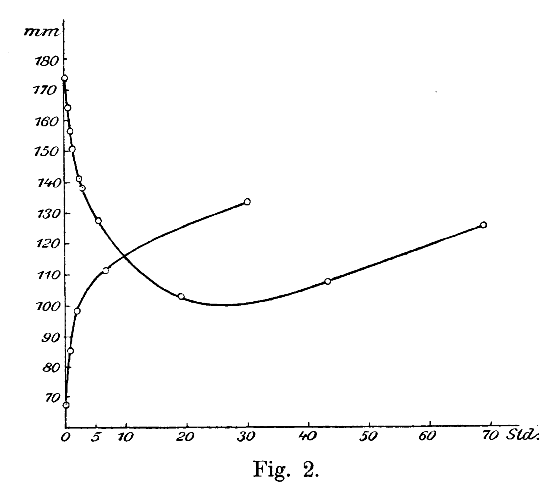


Fig. 2.

Eine derartige Alterungserscheinung ist schon früher bei den Wasserstoffverbindungen des Cers und Lanthans[1]) entdeckt wor-

[1]) Vgl. Muthmann und Baur, Lieb. Ann. **325**, 281 (1902). In dem Referat hierzu in dieser Zeitschrift **50**, 627 (1905) wird die Ansicht ausgesprochen, dass die dort mitgeteilten Druck-Temperaturkurven nur thermische Abkühlungs-, bzw. Ausdehnungskurven des Wasserstoffs seien. Indessen hätte Referent durch Rechnung leicht finden können, dass der Betrag der Druckänderung grösser ist, als er rein thermometrisch sein könnte, selbst wenn die totale, im Apparat vorhandene Menge Gas sich auf der Versuchstemperatur befände. Tatsächlich sind die

den. Es scheint, dass dieselben namentlich bei amorphen Stoffen sehr verbreitet sind, und man darf vermuten, dass sie auch bei Oxyden (wie Silberoxyd, Quecksilberoxyd usw.) vorkommen.

Man kann daher für die Dissociationsspannung des Chromnitrids keine allgemein gültigen Werte angeben, sondern muss sich damit begnügen, die Grössenordnung anzugeben. Für Chromnitrid finden wir bei etwa 800° die Maximaltensionen um 100 mm herum.

Dies gilt umsomehr, als die Dissociation wahrscheinlich noch von der Bruttozusammensetzung der festen Substanz abhängt. Mit andern Worten: Chrom und Chromnitrid bilden nicht zwei konstante, sondern nur eine variable Phase. Um sich hiervon zu überzeugen, wurde in einem neuen Versuch mit frischem Chromnitrid bei 760 ± 10° eine Druck-Zeit-Kurve aufgenommen, sodann bei 900° ein Teil des Stickstoffs aus dem Nitrid ausgepumpt und darauf bei der vorigen Temperatur eine zweite Kurve aufgenommen. Beide sind in Fig. 3 enthalten. Wie man sieht, überschneidet die zweite Kurve die erste nach unten, so dass trotz der inzwischen eingetretenen Alterung kleinere Drucke gemessen werden. — Auch diese Erscheinung, die sehr ausgeprägt schon bei den Hydriden des Cers und Lanthans gefunden wurde, dürfte ziemliche Verbreitung besitzen und sich auch bei amorphen Oxyden u. dgl. wiederfinden.

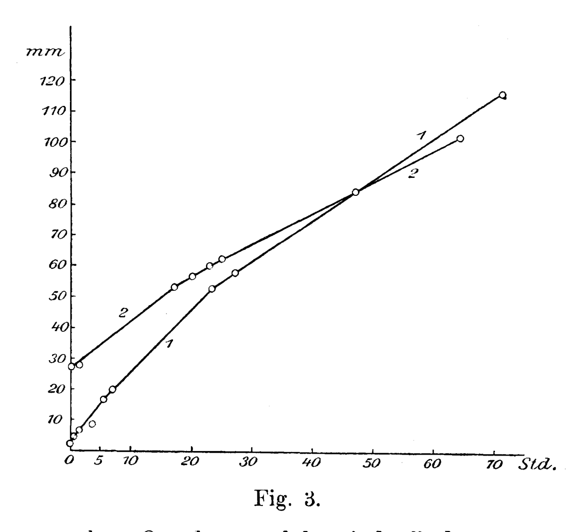


Fig. 3.

Das Chromnitrid unterscheidet sich also vom Eisennitrid durch eine sehr viel grössere Beständigkeit. Demgemäss wird das Gleichgewicht der Reaktion $2\,CrN + 3\,H_2 = 2\,Cr + 2\,NH_3$ unter gewöhnlichem Druck ganz nach der linken Seite verschoben sein. Damit stimmt überein, dass Chromnitrid durch Überleiten von Wasserstoff im offenen Rohr nicht reduziert wird, und kein Ammoniak entsteht. Da aber die Konzentration des Wasserstoffs in der Massenwirkungsformel in der

---

thermischen Druckänderungen in den verwendeten Apparaten stets sehr geringe, und der Experimentator unterscheidet sie jeweils leicht von den chemischen, weil diese viel langsamer stattfinden.

dritten Potenz vorkommt; so muss das Gleichgewicht gegen Erhöhung dieser Konzentration sehr empfindlich sein. Wir erwarteten daher, mit komprimiertem Wasserstoff eine Einwirkung zu bekommen und daraus allenfalls die gesuchte Dissociationskonstante des Ammoniaks berechnen zu können.

Benutzt wurde wieder die im ersten Abschnitt erwähnte Stahlröhre, in welche Chromnitrid in einem Porzellanschiffchen eingeführt wurde. In dem Ende der Röhre, welches aus der umhüllenden Eisenröhre und Asbestpackung herausragte, wurde ein zweites Schiffchen untergebracht, welches Chlorsilber enthielt. Äusserlich wurde dieser Teil des Stahlrohres mit einem Kasten umgeben, der mit Eis gefüllt wurde. Das andere Ende des Rohres war mit dem Manometer und der Wasserstoffbombe verbunden. Das Chlorsilber sollte das gebildete Ammoniak absorbieren bis zu seiner aus Isamberts[1]) Messungen bekannten Maximaltension bei 0°. Aus dem am Manometer abzulesenden Druck wäre sodann das Dissociationsgleichgewicht des Ammoniaks unter Berücksichtigung der bekannten Partialdrucke des Ammoniaks über Chlorsilber und des Stickstoffs über Chromnitrid ohne weiters abzuleiten gewesen.

Der Versuch wurde bei 560° gemacht, wobei während 8 Stunden der Druck des Wasserstoffs auf 13 Atmosphären gehalten wurde. Er lieferte jedoch ein negatives Resultat. Legen wir wieder die neue Bestimmung von Haber und van Oordt zugrunde, so finden wir für $T = 560 + 273 = 833^0$ abs. $\mathfrak{K} = 1{\cdot}08 \,.\, 10^{-4}$ und damit den zugehörigen Ammoniakpartialdruck $x = 0{\cdot}154$ Atm. $= 115$ mm Hg.

Wir sind nicht geneigt, das Resultat des Versuches dahin auszulegen, dass die Beständigkeit des Ammoniaks noch viel geringer sei, als nach der Haberschen Bestimmung anzunehmen ist, sondern wir glauben, dass das Chromnitrid wegen seiner ganz auffallenden Trägheit gegen allerlei chemische Angriffe nur ein für derlei Versuche ungeeignetes Material ist. Wir würden die analogen Versuche ausführen mit andern Nitriden von ähnlicher Dissociationsspannung wie das Chromnitrid, aber grösserer Reaktionslust, wobei an die Nitride des Cers und Lanthans[2]), sowie an die Amidnitride des Wolframs und Molybdäns[3]), vielleicht auch an die Nitride des Calciums und Magnesiums, zu denken ist, wenn wir uns nicht genötigt sähen, diese Arbeit vorläufig abzubrechen.

Immerhin ist es merkwürdig, dass Chromnitrid, welches ein sehr

---

[1]) Zitiert in Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **2**², 531.

[2]) Matignon, Compt. rend. **131,** 891. — Muthmann und Kraft, Lieb. Ann. **325,** 268 (1903).

[3]) Wöhler, Lieb. Ann. **73,** 198. — Tuttel, Lieb. Ann. **101,** 285.



energischer Zersetzungskatalysator des Ammoniaks ist, sich für dessen Synthese absolut wirkungslos erweist, während wir für ein stöchiometrisches (3 : 1) Wasserstoff-Stickstoffgemisch von Atmosphärendruck bei 560° nach Haber einen Gleichgewichtspartialdruck des Ammoniaks von etwa 2·5 mm zu erwarten haben.

Findet sich dies fernerhin bestätigt, so stehen wir hier vor dem eigentümlichen Fall eines nur einseitig wirkenden Katalysators. Nach einem bekannten Theorem dürfte es das nicht geben. Indessen lässt sich zeigen, dass das fragliche Theorem, nämlich die Beziehung $K = \frac{k}{k'}$ (K = Gleichgewichtskonstante, k und k' die Koeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit im Sinn und Gegensinn), als eine Notwendigkeit nur besteht, wenn man das chemische Gleichgewicht als stationären Zustand (im mechanischen Sinn) auffasst. Nimmt man diesen Standpunkt nicht ein — es gibt mehrere Umstände, die ihn überhaupt bedenklich erscheinen lassen —, so erwächst jenes Theorem nur als Folgerung daraus, dass man die allgemeine Gleichung der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit:

$$-\frac{dC}{dt} = k\,(C_1 \,.\, C_2 \cdots - K C_1' \,.\, C_2' \ldots),$$

(K ist die Gleichgewichtskonstante) sowohl für positive als für negative Werte des Klammerausdrucks gelten lässt. Da es sich aber bei den beiden inversen Richtungen eines chemischen Umsatzes um zwei durchaus verschiedene Naturvorgänge handelt, so wäre es wohl möglich, dass die obige Gleichung nur für positive Werte des Argumentes gilt, und der Koeffizient k einen andern Zahlenwert annimmt, wenn der Klammerausdruck negativ wird, mit andern Worten, wenn der inverse Prozess anhebt. Dies würde nur heissen, dass es physikalisch keinen Sinn hätte, die obige Gleichung, wie es üblich ist, in zwei einzelne aufzulösen, nämlich:

$$-\frac{dC_1}{dt} = k\,C_1 \,.\, C_1 \ldots$$

und:

$$-\frac{dC_1'}{dt} = k'\,C_1' \,.\, C_2' \ldots,$$

aus deren Superposition erst der beobachtbare Umsatz $-\frac{dC}{dt} = -\frac{dC_1}{dt} + \frac{dC_1'}{dt}$ hervorginge. Zwar hat sich diese Zerlegung und damit die Gültigkeit des obigen Theorems bis jetzt immer bewährt, doch wird man sich immerhin den Vorbehalt machen dürfen, dass dieselbe eine

nicht bewiesene Voraussetzung enthält[1]). Die Entdeckung eines damit nicht stimmenden Falles wäre allerdings von einschneidender Bedeutung für die gesamte Naturauffassung. Gleichwertig damit wäre die Entdeckung einer einseitigen Katalyse.

Von diesem Gesichtspunkt aus würde die Untersuchung der Ammoniakkatalyse im Kontakt mit Chromnitrid besonderes Interesse beanspruchen.

Anmerkung bei der Korrektur. Der auf Seite 476, 477 angedeutete Versuch mit Calciumnitrid ist durch die inzwischen erfolgte ausführliche Publikation von Haber und van Oordt (Zeitschr. f. anorg. Chemie **44,** 341) erledigt.

[1]) Es lässt sich nachweisen, dass man dieselbe aus der Ableitung der Formeln für die Reaktionsgeschwindigkeit begrenzter Umsetzungen fernhalten kann.

Baur.

Leipzig, April 1905.

Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Gleichgewichtskonstante und die Beziehung zwischen dem elektrischen Leitvermögen und der innern Reibung.

Von

L. Pissarjewsky und **N. Lemcke.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

Über die Grösse der Gleichgewichtskonstanten ein und derselben Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln ist bisher nur sehr wenig Material vorhanden.

Dieses Thema berührt, unter anderm, R. Luther[1]); er hat die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2$ in verschiedenen alkohol-wässerigen Lösungen berechnet. Die Ausrechnung gründet sich auf die bekannte Regel von Nernst[2]), nach welcher das Verhältnis der Konzentrationen von in zwei verschiedenen Lösungsmitteln gelösten Stoffen (die an der gegebenen Gleichgewichtsreaktion teilnehmen) durch das Verhältnis ihrer Löslichkeiten in diesen Lösungsmitteln ersetzt werden kann. Die Ausrechnung R. Luthers führt zum interessanten Schluss, dass die Grösse der Konstanten der oben angeführten Reaktion in verschiedenen alkohol-wässerigen Lösungen nicht ein und dieselbe sein muss, und dass die Veränderung dieser Grösse sehr bedeutend ist.

Die Frage über die Veränderung der Gleichgewichtskonstanten unter den angeführten Bedingungen veranlasste einen von uns zu einer ausführlichen experimentellen Untersuchung.

Für diesen Zweck wurden folgende Reaktionen gewählt:

1. $TlCl + KCNS \rightleftarrows TlCNS + KCl$,
2. $Ag_2SO_4 + 2FeSO_4 \rightleftarrows Fe_2(SO_4)_3 + Ag_2$ und
3. $2KCl + Hg_2SO_4 \rightleftarrows Hg_2Cl_2 + K_2SO_4$.

---

[1]) Diese Zeitschr. **26,** 317 (1898).

[2]) Diese Zeitschr. **8,** 110 (1891).

Zurzeit ist die Untersuchung der zuletzt genannten Reaktion mehr oder weniger beendet.

Aus der Reaktion $2KCl + Hg_2SO_4 \rightleftarrows Hg_2Cl_2 + K_2SO_4$ kann folgendes Element zusammengestellt werden:

$$Hg \mid \underset{\text{norm. } KNO_3}{\underline{Hg_2Cl_2,\ 0{\cdot}01\text{-n. } KCl}} \mid \text{n. } KNO_3 \mid \underset{\text{norm. } KNO_3}{\underline{0{\cdot}01\text{-n.} K_2SO_4,\ Hg_2SO_4}} \mid Hg.$$

Wenn die elektromotorische Kraft dieses Elements bei irgend einer Temperatur bestimmt wird, so kann man nach der Formel $\pi = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{K}{\alpha}\right)$[1] die Gleichgewichtskonstante der gegebenen Reaktion bei gegebener Temperatur leicht berechnen.

Es wurde die elektromotorische Kraft dieses Elements in wässerigen, alkohol-wässerigen (20 Gewichts-% Alkohol) und in glycerin-wässerigen (61·5 Gewichts-% Glycerin) Lösungen bestimmt.

Zuerst wurden vorläufige Versuche ausgeführt, um zu erfahren, ob die Veränderung der Konstanten in den oben angeführten Lösungsmitteln im Vergleich zur Grösse derselben in wässeriger Lösung bedeutend ist.

Die Messung der elektromotorischen Kraft geschah nach dem Kompensationsverfahren von Poggendorff-Du Bois-Reymond[2] mittels eines Kapillarelektrometers mit einer engen ovalen Kapillare. Die Genauigkeit dieses Versuches betrug 0·0005 Volt.

Aus der gefundenen elektromotorischen Kraft wurde die Konstante $K = \frac{c}{c_1^2}$ (wo c die Konzentration von K_2SO_4 und c_1 die Konzentration von KCl ist) nach der Formel $\pi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{K}{\alpha}$ berechnet; in dieser Formel ist $\alpha = \frac{c_{II}}{c_{III}^2}$, wo c_{II} die Konzentration des zur Reaktion verwandten K_2SO_4 und c_{III} die des KCl bedeutet; im gegebenen Fall ist $\alpha = \frac{0{\cdot}005}{0{\cdot}01^2} = 50$.

Wenn man nun den Wert für α und F in die Formel einführt, R in elektrischen Einheiten ausdrückt und mit dem Umwandlungsmodul der natürlichen Logarithmen in dekadische multipliziert, so erhält man:

$$\pi = 0{\cdot}4306 \,.\, 2{\cdot}302 \,.\, 10^{-4} \,.\, T \log \frac{K}{50} \cdot$$

---

[1] Die Bestimmung der elektromotorischen Kraft dieses Elements bei 0·1°, 8·7° und 43·5° in wässeriger Lösung wurde von Bugarsky (Zeitschr. für anorg. Chemie **14**, 155. 1887) ausgeführt.

[2] Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen 1902, 367.



Aus dieser Gleichung kann man K berechnen, wenn π bekannt ist.

Die Versuche wurden bei 25° ausgeführt; das Element war nach den Angaben von Bugarsky[1]) zusammengestellt.

Die erste Messung der elektromotorischen Kraft wurde 2 Stunden, nachdem das Element zusammengestellt und in den Thermostaten gebracht war, unternommen; die Messungen wurden am selben Tage alle 2 Stunden wiederholt, darauf weniger häufig, bis die Differenz in den Beobachtungen 2—3 Zehntausendstel Volt nicht überragte. Nach den Angaben Bugarskys stellt sich in wässeriger Lösung ziemlich rasch (nach 2 Stunden, manchmal etwas später) eine unveränderliche elektromotorische Kraft ein; in alkoholwässeriger Lösung jedoch, und besonders in glycerin-wässeriger, geschieht dies bedeutend langsamer. Eine unveränderliche elektromotorische Kraft stellt sich dann ein, wenn die Flüssigkeiten an den Elektroden mit Hg_2Cl_2 und Hg_2SO_4 gesättigt sind.

Die Geschwindigkeit, mit welcher der Sättigungsmoment eintritt, hängt aber von der Diffusionsgeschwindigkeit dieser Stoffe durch die über ihnen befindliche Flüssigkeit ab.

Es ist augenscheinlich, dass die Diffusionsgeschwindigkeit in alkohol-wässeriger und besonders in glycerin-wässeriger Lösung kleiner (der grössern innern Reibung wegen), als in wässeriger Lösung, ist.

Die Resultate der Vorversuche.

$t = 25^0$	π	K	Die Grösse von K, auf Wasser $= 1$ bezogen
Glycerin-wässerige Lösung (61·5 g Gew.-% Glycerin)	0·305	$105{\cdot}8 . 10^{10}$	1·79
Alkohol-wässerige Lösung (20 Gew.-% Alkohol)	0·301	$77{\cdot}4 . 10^{10}$	1·31
Wässerige Lösung	0·298	$59 \;. 10^{10}$	1

Die Genauigkeit bei der Bestimmung von π betrug 0·0005 Volt, also war K bis auf 0·7 % definiert, d. h. infolge eines Versuchsfehlers könnte sich K nur sehr unbedeutend verändern (anstatt $59 . 10^{10}$ würde K gleich $59{\cdot}4 . 10^{10}$ oder $58{\cdot}6 . 10^{10}$ sein). Im Vergleich dazu sind die erhaltenen Veränderungen von K ungeheuer gross und können infolgedessen nicht von einem Versuchsfehler abhängen.

Nachdem für die gegebene Reaktion die Veränderung von K in glycerin-wässeriger und alkohol-wässeriger Lösung bei 25° festgestellt war, wurde noch eine Reihe von genauern Messungen der Grösse π bei einer andern Temperatur, nämlich bei 44·2°, ausgeführt.

[1]) Loc. cit.

Die Genauigkeit dieser Messungen betrug 0·00005 Volt, dabei wurde anstatt des Kapillarelektrometers ein sehr empfindliches Galvanometer benutzt; an beiden Seiten der Brücke wurden Drähte befestigt, so dass ihr Widerstand sich zehnmal vergrösserte, und die Genauigkeit der Messung daher aufs Zehnfache[1]) stieg.

Resultate der Versuche.

$t = 44{\cdot}2^0$	π	K	Die Grösse von K, auf Wasser = 1 bezogen
Glycerin-wässerige Lösung (61·5 Gew.-% Glycerin)	0·2885	$74{\cdot}9.10^9$	1·25
Alkohol-wässerige Lösung (20 Gew.-% Alkohol)	0·2893	$79{\cdot}4.10^9$	1·33
Wässerige Lösung	0·2854[2])	$59{\cdot}7.10^9$	1

Wie man sieht, ist auch bei 44·2° die Konstante in verschiedenen Lösungsmitteln nicht dieselbe; aber während das Verhältnis von K in alkohol-wässeriger zu K in wässeriger Lösung (1·33 : 1) dasselbe geblieben ist, wie bei 25° (1·31 : 1), hat sich das Verhältnis von K in glycerin-wässeriger zu K in wässeriger Lösung bedeutend verändert (bei 25° $K_{gl.} : K_{w.} = 1{\cdot}79 : 1$, bei 44·2° $K_{gl.} : K_{w.} = 1{\cdot}25 : 1$), d. h. der Temperaturkoeffizient von π zwischen 25 und 44·2° ist in alkohol-wässeriger Lösung fast derselbe, wie in wässeriger, in glycerin-wässeriger Lösung dagegen weicht er bedeutend von den ersten beiden ab, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Der Temperaturkoeffizient $\pi - \frac{d\pi}{dT}$ zwischen 25 und 44·2°.

Glycerin-wässerige Lösung	0·000859
Alkohol-wässerige Lösung	0·000609
Wässerige Lösung	0·000630

Die verschiedene Grösse der Konstanten in wässeriger, alkohol-wässeriger und glycerin-wässeriger Lösung kann man vom Standpunkte der Ionentheorie dadurch erklären, dass der Dissociationsgrad der reagierenden Stoffe in diesen drei Lösungsmitteln verschieden ist[3]).

---

[1]) Ausführlicher darüber siehe Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen 1902, 348.

[2]) Bugarsky hat bei dieser Temperatur π nicht bestimmt, sondern nur bei 43·5°; nimmt man aber an, dass der Temperaturkoeffizient von π zwischen 43·5 und 44·2° derselbe wie zwischen 18·7 und 43·5° ist, so ist nach den Daten von Bugarsky π für 44·2° gleich 0·2853 (für 25° 0·2975).

[3]) Man kann sich natürlich nicht vorstellen, dass die Veränderung der Gleichgewichtskonstanten von einer verschiedenen innern Reibung in den gegebenen Lö-

Im gegebenen Fall ist die Konstante gleich $\frac{c_{K_2SO_4}}{c^2_{KCl}}$. Nehmen wir an, dass in wässeriger Lösung beim Gleichgewichtszustand der Dissociationsgrad von KCl gleich d und von K_2SO_4 gleich d_1 ist; nehmen wir ferner an, dass durch Hinzufügen von Alkohol oder Glycerin zur wässeriger Lösung der Dissociationsgrad sowohl von KCl, als auch von K_2SO_4 vermindert worden ist, und dass für K_2SO_4 die Verminderung bedeutender ist. Da vom Standpunkte der Ionentheorie die Reaktion nur zwischen den Ionen ($2\,Cl' \rightleftarrows SO_4''$) stattfinden muss, so führt die Verminderung der Konzentration der SO_4-Ionen zum dem Ergebnis, dass die Reaktion $2\,KCl + Hg_2SO_4 \rightleftarrows Hg_2Cl_2 + K_2SO_4$ weiter von rechts nach links nach der Seite der Bildung der SO_4-Ionen verläuft, und dass sich ein Gleichgewichtszustand wieder einstellt, wenn das Verhältnis der Ionenmengen Cl' und SO_4'' dieselbe Grösse erreicht hat, die es vor dem Hinzufügen von Alkohol oder Glycerin besass. Es ist klar, dass die Konzentration von K_2SO_4 dabei vergrössert (grösser wird, als sie vor dem Hinzufügen von Alkohol oder Glycerin war), die Konzentration von KCl dagegen vermindert wird; dies muss aber eine Vergrösserung der Konstanten zur Folge haben, was auch in der Tat beobachtet wird: die Konstante ist in glycerin-wässeriger und alkohol-wässeriger Lösung bedeutend grösser, als in wässeriger Lösung.

Die Vergrösserung von K weist folglich darauf hin, dass der Dissociationsgrad von K_2SO_4 und KCl in der gegebenen Lösung ein anderer ist, als in glycerin-wässeriger und alkohol-wässeriger Lösung.

Eine Vergrösserung von K würde nicht nur in dem Fall beobachtet werden, wenn die Dissociation von K_2SO_4 und KCl in glycerin-wässeriger und alkohol-wässeriger Lösung kleiner wäre, als in wässeriger, und zwar so, dass die Verminderung für K_2SO_4 bedeutender wäre, als für KCl, sondern auch dann, wenn die Dissociation von KCl und K_2SO_4 in alkohol-wässeriger und glycerin-wässeriger Lösung grösser wäre, als in wässeriger Lösung.

Gegen die obige Betrachtungsweise kann man folgenden Einwand erheben.

Im gegebenen Falle verläuft die Reaktion zwischen 0·01-norm. Lösungen von KCl und K_2SO_4 in $^1/_1$-norm. KNO_3-Lösung. Man könnte nun meinen, dass die Gegenwart von KNO_3 (dessen Konzentration 100 mal grösser ist, als die Konzentrationen von KCl und K_2SO_4) schon

sungsmitteln abhängen sollte; dieser Umstand kann nur auf die Geschwindigkeit des Eintretens des Gleichgewichtsmomentes einen Einfluss ausüben.

in wässeriger Lösung die Dissociation von KCl und K_2SO_4 gänzlich zurückdrängt, und dann lässt sich allerdings schwer zugeben, dass eine Verminderung (durch Hinzufügen von Alkohol oder Glycerin) der auch ohnehin kaum existierenden Dissociation irgend einen Einfluss auf die Grösse der Konstanten ausüben sollte.

Zur Kontrolle wurde der Dissociationsgrad eines Gemisches von 0·01-norm KCl und K_2SO_4 mit einer $^1/_1$-norm. KNO_3-Lösung in Wasser bei 25° bestimmt.

Zu diesem Zwecke wurden folgende Messungen ausgeführt: Bestimmung des elektrischen Leitvermögens von 0·01-norm. $KCl + {}^1/_1$-norm. KNO_3, von 0·01-norm. $K_2SO_4 + {}^1/_1$-norm. KNO_3 und von $^1/_1$-norm. KNO_3 bei 25°. Wenn man nun von den ersten gefundenen Grössen die letzte abzieht, so erhält man das elektrische Leitvermögen von 0·01-norm. KCl und 0·01-norm. K_2SO_4 in wässeriger $^1/_1$-norm. KNO_3-Lösung, und hieraus kann man die molekularen Leitfähigkeiten und die Dissociationsgrade berechnen. Solch eine Bestimmung ist sehr gut ausführbar, da P. Chruschtschow[1]) und W. Paschkow bei der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeiten von Gemischen einiger neutraler Salze gefunden haben, dass die Gemische von Salzen einer Base (KCl, K_2SO_4, KNO_3) solche Gemische vorstellen, deren Leitvermögen das Mittel aus den Leitfähigkeiten der Komponenten ist; und dies weist darauf hin, dass sich hier keine Doppelsalze bilden.

Bei der Bestimmung des Dissociationsgrades von 0·01-norm. KCl und K_2SO_4 in einer wässerigen $^1/_1$-norm. KNO_3-Lösung wurde gefunden:

	KCl	K_2SO_4
μ_{100}	86·3	58·7

Und da μ_∞ für KCl gleich 149·5 und für $\frac{K_2SO_4}{2}$ gleich 154 ist, so erhält man für den Dissociationsgrad:

	KCl	K_2SO_4
$\frac{\mu_{100}}{\mu_\infty}$	58%	38%

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Dissociation sowohl von KCl, als auch von K_2SO_4 unter den gegebenen Bedingungen noch ziemlich bedeutend ist, und darum müssen auch die Veränderungen derselben nach Hinzufügen von Alkohol oder Glycerin in bedeutendem Grade die Veränderung der Grösse der Konstanten beeinflussen, was, wie wir gesehen haben, auch beim Versuch beobachtet wird.

Darauhin beschlossen wir zur Messung der Grösse des Dissociationsgrades der glycerin-wässerigen Lösungen zu schreiten.

[1]) Journ. der russ. chem. Ges. **22**, 110 (1890).

Cohen[1]) schliesst bekanntlich auf Grund seiner Untersuchungen auf die Richtigkeit der von Lenz gefundenen Gesetzmässigkeit, welche er so formuliert: die molekulare Leitfähigkeit alkohol-wässeriger Lösungen kann aus der molekularen Leitfähigkeit der wässerigen Lösungen durch Multiplikation mit einem gewissen Faktor F, der für Alkohol von bestimmtem Gehalt konstant ist, berechnet werden.

Daraus geht hervor, bemerkt Kablukow[2]), dass man durch Multiplikation der maximalen elektrischen Leitfähigkeit μ_∞ für irgend einen Elektrolyten in wässeriger Lösung mit dem Faktor F die maximale Leitfähigkeit des Elektrolyten im entsprechenden wässerigen Alkohol erhält, und wenn wir weiterhin den Dissociationsgrad (α) des Elektrolyten ebenso, wie in wässeriger Lösung $\left(\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)$, ausrechnen, so ist es einleuchtend, dass für Wasser und wässerigen Alkohol ein und derselbe Wert für α erhalten wird, d. h. wir müssen schliessen, dass der Dissociationsgrad des Elektrolyten sich durch Hinzufügen von Alkohol nicht ändert. Kablukow[3]) wendet mit Recht ein, dass der Dissociationsgrad α nur in dem Fall nach der Formel $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ richtig berechnet werden kann, wenn die Grösse μ_∞ der vollständigen Dissociation des Elektrolyten entspricht. Eine Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit, sagt Kablukow, kann aus zwei Gründen entstehen: aus einer Verminderung des Dissociationsgrades des Elektrolyten und aus einer Vergrösserung der innern Reibung. Wie diese beiden Ursachen in alkohol-wässerigen Lösungen einwirken, wissen wir gegenwärtig noch nicht; daher können wir, bei der Berechnung von μ_∞ für alkohol-wässerige Lösungen nach Cohen, nicht überzeugt sein, dass die erhaltene Grösse der vollständigen Dissociation des Elektrolyten entspricht, und darum, meint Kablukow, kann die elektrische Leitfähigkeit alkohol-wässeriger Lösungen nicht als Mass für den Dissociationsgrad eines Elektrolyten gelten.

Uns scheint es, dass auch das Leitvermögen wässeriger Lösungen (sogar bei grossen Verdünnungen) nicht als Mass für den Dissociationsgrad gelten kann; man muss bei der Bestimmung des Dissociationsgrades in irgend einem Lösungsmittel auch die innere Reibung berücksichtigen. Eine genaue zahlenmässige Abhängigkeit der innern Reibung vom Leitvermögen ist zurzeit nicht bekannt. Am einfachsten ist, unserer Meinung nach, anzunehmen, dass das Leitvermögen gerade proportional

[1]) Diese Zeitschr. **25**, 1 (1898).

[2]) Kablukow, Physik. Chemie **2**, 167. [3]) loc. cit.

dem Dissociationsgrade α und umgekehrt proportional der innern Reibung η ist; folglich ist:

$$\mu = K\frac{\alpha}{\eta},$$

wo K eine Konstante ist.

Den Umstand, dass manchmal einer grössern innern Reibung nicht eine kleinere, sondern eine grössere elektrische Leitfähigkeit entspricht, kann man dadurch erklären, dass eine durch eine Vergrösserung der innern Reibung hervorgerufene Verminderung des Leitvermögens durch eine Vergrösserung von μ, infolge des grössern Dissociationsgrades, mehr als gedeckt wird; als Resultat bekommt man daher eine Vergrösserung von μ, ungeachtet der Zunahme von η.

Da bei unendlich grosser Verdünnung $\alpha = 1$ wird, so ist:

$$\mu_\infty = K\cdot\frac{1}{\eta_\infty} \quad \text{und:} \quad K = \mu_\infty \cdot \eta_\infty.$$

Daher muss der Dissociationsgrad α gleich sein:

$$\alpha = \frac{\mu \cdot \eta}{\mu_\infty \, \eta_\infty},$$

und nicht einfach $\frac{\mu}{\mu_\infty}$, wie gewöhnlich angenommen wird.

Bei Berücksichtigung dieser Korrektur kann man die Dissociationsgrade irgend eines Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln miteinander vergleichen.

Um den Dissociationsgrad nach der angeführten Formel zu berechnen, muss man ausser der elektrischen Leitfähigkeit auch noch die innere Reibung bei gegebener Verdünnung kennen.

Wir haben uns daher mit der Bestimmung dieser Grössen bei verschiedenen Verdünnungen für Lösungen von $NaCl$ in wässerigem Glycerin und in Wasser beschäftigt.

Die Messung der innern Reibung wurde mittels des von Ostwald angegebenen Apparats[1]) bei der Temperatur 25° ausgeführt. Die relative Reibung wurde nach der Formel:

$$\eta = \frac{S \, . \, t}{t_0}$$

berechnet, wo S das spezifische Gewicht der Lösung bezogen auf Wasser von 25°, t die Ausflusszeit der Lösung in Sekunden und t_0 die Ausflusszeit des destillierten Wassers bedeutet.

Die spezifischen Gewichte wurden mittels des Ostwaldschen Pyknometers bestimmt.

[1]) Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen 1902, 260.

$NaCl$-Lösung in 9·87% Glycerin (nach Gewicht).

25°. Spezifisches Gewicht von 9·87% Glycerin = 1·0241; η = 1·2972; spezifische Leitfähigkeit = $11·6.10^{-6}$.

Tabelle 1.

v	$\frac{t}{t_0}$	(Spez. Gew. des Wassers bei 25° = 1)	η	μ	μ	μ Mittel
16	1·2588	1·0258	1·2913	89·7	89·7	89·7
32	1·2531	1·0246	1·2839	92·8	92·8	92·8
64	1·2585	1·0240	1·2887	95·6	95·7	95·65
128	1·2525	1·0237	1·2822	97·7	97·4	97·55
256	1·2585	1·0235	1·2881	98·9	99·0	98·95
512	1·2486	1·0234	1·2778	101·2	101·2	101·2
1024	1·2575	1·0235	1·2871	102·0	101·5	101·75
2048					101·4	101·4

Da die elektrische Leitfähigkeit bei der Verdünnung $v = 2048$ kleiner ist, als bei $v = 1024$, so muss man μ_{1024} für den Grenzwert des Leitvermögens einer $NaCl$-Lösung in 9·87% Glycerin halten. Daher ist: $K = \mu_{1024} \cdot \eta_{1024} = 101·75 . 1·2871 = 131$.

In der folgenden Tabelle 2 ist $\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$; $\alpha' = \frac{\mu.}{\mu_\infty} \cdot \frac{\eta}{\eta_\infty}$; $c = \frac{\alpha}{v}$; $c' = \frac{\alpha'}{v}$; c und c' die Konzentrationen der Ionen; C die Konzentration von $NaCl$ bei gegebener Verdünnung; $C-c$ und $C-c'$ die Konzentrationen des nicht dissociierten Teiles; K_1 und K_2 die Dissociationskonstanten.

Tabelle 2.

v	α	α'	c	c'	C	$\frac{c^2}{C-c} = K_1$	$\frac{c'^2}{C-c'} = K_2$
16	88·16%	88·45%	0·05510	0·05528	0·06250	0·410	0·423
32	91·20	90·97	0·02850	0·02843	0·03125	0·295	0·287
64	94·01	94·12	0·01469	0·01471	0·01563	0·231	0·236
128	95·87	95·51	0·007490	0·007461	0·007813	0·174	0·158
256	97·25	97·32	0·003799	0·003802	0·003906	0·135	0·140
512	99·46	98·74	0·001943	0·001929	0·001953	0·378	0·155

Gegenwärtig wird bekanntlich angenommen[1]), dass für sehr verdünnte Lösungen die Formel $\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ Gültigkeit besitzt, und daher muss bei grossen Verdünnungen die Dissociationskonstante unveränderlich sein[2]). Wie aus der Tabelle 2 hervorgeht, ist die nach der Formel $\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ berechnete Dissociationskonstante auch ungeachtet grosser

[1]) Siehe Jahn, Diese Zeitschr. **37.** 490 (1901); **41,** 257 (1902); **50,** 129 (1995).
[2]) Siehe Jahn, Diese Zeitschr. **50,** 154 (1905).

Verdünnungen ($v = 128, 256, 512$) veränderlich, dagegen ist die Grösse K_2, die nach der Formel $\alpha = \frac{\mu \cdot \eta}{K}$ berechnet worden ist, bei diesen Verdünnungen wirklich konstant. Dieses Resultat kann als Bestätigung der Formel $\mu = K \frac{\alpha}{\eta}$ gelten.

Um nun die Dissociationsgrade von *NaCl* in 9·87% Glycerin und in Wasser zu vergleichen, muss man die elektrische Leitfähigkeit und die innere Reibung der wässerigen Lösungen von *NaCl* bei verschiedenen Verdünnungen bestimmen. Obgleich das Leitvermögen einer wässerigen *NaCl*-Lösung schon öfters bestimmt worden ist, hielten wir es doch für ratsam, es aufs neue zu messen, da wir in der Literatur etwas voneinander abweichende Angaben fanden.

In der folgenden Tabelle (*NaCl*-Lösung in Wasser) sind dieselben Bezeichnungen gewählt, wie in den vorigen.

Tabelle 3.

v	$\frac{t}{t_0}$	Spez. Gew.	η	μ	α	α'
1				81·5	62·93%	
2				91·4	70·58	
4		1·0103	1·0208	98·8	76·29	77·88%
8				104·8	80·93	
16	1·0002	1·0026	1·0028	109·6	84·63	84·87
32	1·0009	1·0013	1·0022	113·8	87·88	88·07
64	0·9954	1·0007	0·9961	117·4	90·66	90·31
128	0·9954	1·0004	0·9958	119·7	92·43	92·04
256	0·9968	1·0002	0·9970	122·1	94·29	94·01
512	0·9992	1·0002	0·9994	124·7	96·29	96·23
1024	0·9991	1·0001	0·9992	127·0	98·07	98·00

Der Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit μ_∞ wird hieraus zu 129·5 berechnet[1]), und wird $\eta_\infty = 1$ angenommen, so erhält man:

$$K = \mu_\infty \cdot \eta_\infty = 129{\cdot}5.$$

Vergleichen wir nun den Dissociationsgrad von *NaCl* in Wasser und in 9·87% Glycerin bei ein und derselben Verdünnung, so finden wir, dass der Dissociationsgrad in 9·87% Glycerin grösser, als im Wasser ist.

Man kann folgenden Kontrollversuch anstellen. Denken wir uns, dass wir die elektrische Leitfähigkeit und die innere Reibung für Lösungen von *NaCl* in Wasser, in 5, 10, 20% usw. Glycerin bestimmt haben; wenn dabei η schneller zunimmt, als μ abnimmt, so bedeutet dies, dass der Dissociationsgrad beim allmählichen Hinzufügen von Glycerin grösser wird.

[1]) Siehe Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen 1902, 414.



Zu diesem Zwecke bestimmten wir das molekulare Leitvermögen und die innere Reibung von $^1/_4$-norm $NaCl$ in Wasser und in glycerinwässerigen Lösungen von verschiedener Konzentration; desgleichen wurde die spezifische Leitfähigkeit und die innere Reibung der entsprechenden Lösungsmittel gemessen (bei 25°).

Die Resultate dieser Versuche sind in folgenden Tabellen dargestellt:

Tabelle 4.

	4·95% Glycerin	9·81% Glycerin	23·7% Glycerin	49·9% Glycerin
Spez. Gewicht	1·0118	1·0240	1·0576	1·1266
η	1·1287	1·2971	1·9448	5·5100
Spez. Leitfähigkeit	$11·75.10^{-6}$	$11·59.10^{-6}$	$16·4.10^{-6}$	$9·3.10^{-6}$

Tabelle 5.

$^1/_4$-norm. $NaCl$ in

	Wasser	4·95% Glycerin	9·81% Glycerin	23·7% Glycerin	49·9% Glycerin
Spez. Gew.	1·0103	1·0217	1·0233	1·0669	1·1350
η	1·0208	1·1698	1·2937	1·9892	5·7399
μ	98·6	89·0	80·8	58·6	24·8

Tabelle 6.

$^1/_4$-norm. $NaCl$ in

	Wasser	4·95% Glycerin	9·81% Glycerin	23·7% Glycerin	49·9% Glycerin
$\frac{1}{\mu}$	1	1·11	1·22	1·68	3·98
η	1	1·15	1·27	1·95	5·62
Für das entsprechende Lösungsmittel:					
η	1	1·13	1·30	1·94	5·51

Wie aus der letzten Tabelle hervorgeht, steigt η schneller als $\frac{1}{\mu}$; folglich wird der Dissociationsgrad beim allmählichen Hinzufügen von Glycerin vergrössert, d. h. der Dissociationsgrad ist in glycerinwässerigen Lösungen grösser, als in wässerigen.

Schon Arrhenius[1]) fand, dass einige Salze die innere Reibung des Wassers vermindern. Er erklärt dies durch die bedeutende Ionisation dieser Salze: nach seiner Meinung, muss eine kompliziertere Zusammensetzung der aneinander reibenden Teilchen die Viskosität vergrössern, und daher müssen die Ionen eine kleinere Reibung erfahren, als die Moleküle des nicht dissociierten Salzes. Diese Voraussetzung bestätigt der Umstand, dass konzentriertere Lösungen von Salzen, die

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 285 (1887).

η für Wasser erniedrigen, eine grössere innere Reibung, als letzteres besitzen. Die Vermutung liegt nahe, dass bei sehr grossen Verdünnungen alle Salze mit einfachen Ionen die Reibung des Wassers herabsetzen, da sie fast vollständig ionisiert sind[1]. Diese Voraussetzung trifft bei einer $NaCl$-Lösung zu, wie aus der Tabelle 3 hervorgeht: von $v = 1$ beginnend, vermindert sich die innere Reibung allmählich, wird kleiner als 1, erreicht bei $v = 128$ ein Minimum und nimmt darauf wieder zu.

Die Änderung von η wird durch die Fig. 1 dargestellt:

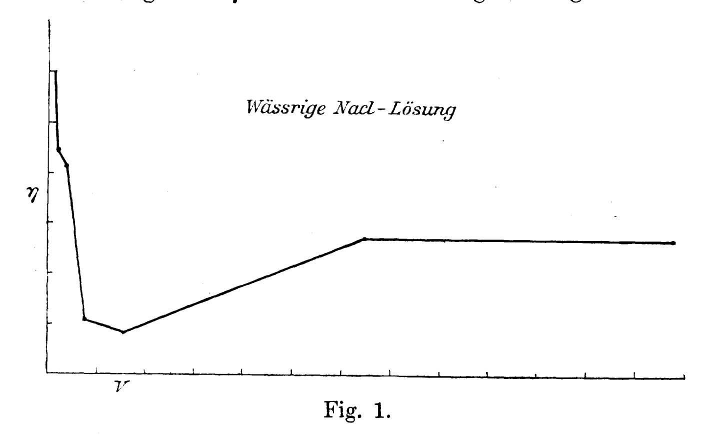


Fig. 1.

Kompliziertere Verhältnisse findet man bei der innern Reibung einer $NaCl$-Lösung in 9·87 % Glycerin (Tabelle 1); hier zeigt sich beim allmählichen Verdünnen ein fortgesetztes Steigen und Fallen von η, wie die Fig. 2 graphisch ausdrückt:

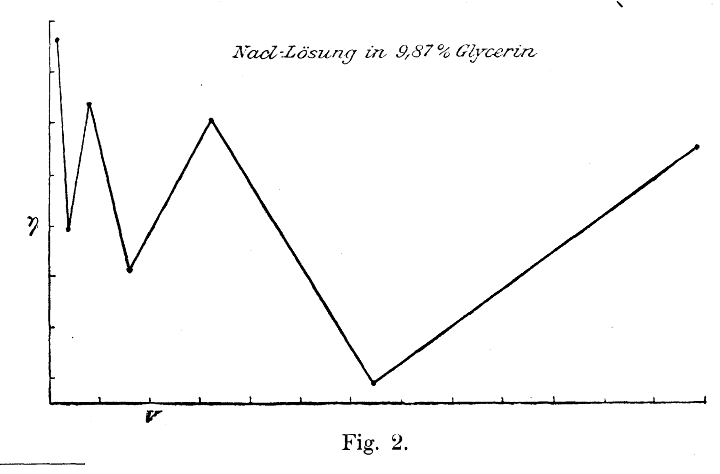


Fig. 2.

[1]) Kablukow, loc. cit.

Es war interessant zu erfahren, ob solch eine periodische Veränderung von η nicht auch für irgend ein anderes gemischtes Lösungsmittel beobachtet wird.

Die Untersuchung des elektrischen Leitvermögens und der innern Reibung von $NaCl$ in einem andern Lösungsmittel war noch in anderer Beziehung interessant; die Konstante $K = \mu_\infty \eta_\infty$ ist nämlich für eine 9·87 % Glycerin- und für eine wässerige Lösung von $NaCl$ ein und dieselbe, — für die erste Lösung ist $K = 131$, für die zweite ist $K =$ 129·5 oder rund 130.

Zum Lösungsmittel wählten wir eine wässerige Lösung von Mannit (10·54 Gewichts% Mannit).

$NaCl$-Lösung in 10·54% Mannit.

25°. Spezifisches Gewicht von 10·54% Mannit = 1·0375; η = 1·3561; spezifische Leitfähigkeit = 29.10^{-6}.

Tabelle 7.

v	$\frac{t}{t_0}$	Spez. Gew.	η	μ	α	α'
16	1·3170	1·0401	1·3698	86·8	86·71%	87·59%
32	1·3198	1·0390	1·3713	89·9	89·81	90·83
64	1·3211	1·0384	1·3718	92·4	92·31	93·38
128	1·3208	1·0381	1·3711	93·3	93·21	94·24
256	1·3136	1·0379	1·3634	94·3	94·21	94·72
512	1·3182	1·0378	1·3680	95·0	94·91	95·74
1024	1·3158	1·0378	1·3656	97·3	97·20	97·88
2048				98·4		

Für μ_∞ erhält man[1]) 100·1; $K = \mu_\infty . \eta_\infty = 100·1 . 1·3561 = 136$. Die graphische Darstellung der Werte von η gibt die Fig. 3.

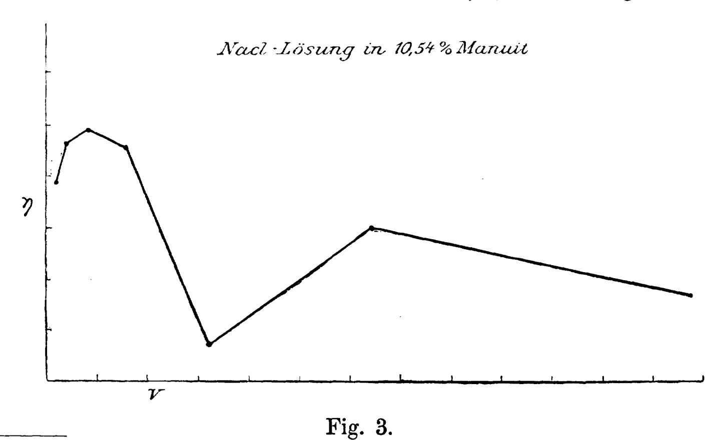


Fig. 3.

[1]) Ostwald-Luther, loc. cit.

Diese Kurve gleicht mehr der Kurve für die glycerin-wässerige Lösung; sie hat augenscheinlich noch wenigstens ein Minimum bei einer $^1/_{16}$-norm. übersteigenden Konzentration.

Wodurch solch eine Veränderung von η mit der Verdünnung erklärt wird, darüber kann man zur Zeit noch keine bestimmte Antwort geben: es wird eine Untersuchung in dieser Richtung ausgeführt.

Was die Konstante $K = \mu_\infty \cdot \eta_\infty$ anbetrifft, so hat sie auch hier dieselbe Grösse (136), wie in wässeriger (130) und in glycerin-wässeriger Lösung (131). Dieser Umstand spricht gleichfalls für die Formel:

$$\mu = K\frac{\alpha}{\eta} \text{ und } \alpha = \frac{\mu \cdot \eta}{\mu_\infty \cdot \eta_\infty}.$$

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Zusammenfassung.

1. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $2KCl + Hg_2SO_4 \rightleftarrows Hg_2Cl_2 + K_2SO_4$ hat in verschiedenen Lösungsmitteln nicht dieselbe Grösse.

2. Der Temperaturkoeffizient (zwischen 25 — 44·2°) der elektromotorischen Kraft des Elementes:

$$Hg \mid \frac{0{\cdot}01\text{-n. } KCl, Hg_2Cl_2}{^1/_1\text{-norm. } KNO_3} \mid {}^1/_1\text{-norm. } KNO_3 \mid \frac{Hg_2SO_4, 0{\cdot}01\text{-n. } K_2SO_4}{^1/_1\text{-norm. } KNO_3} \mid Hg$$

hat fast dieselbe Grösse, wenn die Reaktion in wässeriger Lösung oder in 20% Alkohol verläuft; in 61·5% Glycerin dagegen ist der Temperaturkoeffizient bedeutend grösser als in den ersten beiden Lösungsmitteln.

3. Eine Vergrösserung der Konstanten beim Hinzufügen von Alkohol oder Glycerin zur Lösung weist auf eine Veränderung des Dissociationsgrades der reagierenden Stoffe hin.

4. Das elektrische Leitvermögen ist gerade proportional dem Dissociationsgrade α, umgekehrt proportional der innern Reibung η und ist gleich: $\mu = K.\frac{\alpha}{\eta}$, wo K eine Konstante ist, die den Wert hat: $K = \mu_\infty \cdot \eta_\infty$. Hieraus ist $\alpha = \frac{\mu \cdot \eta}{\mu_\infty \cdot \eta_\infty}$, und nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, $\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$.

5. Für eine Lösung von $NaCl$ in Wasser, 9·87% Glycerin und 10·54% Mannit hat $K = \mu_\infty \cdot \eta_\infty$ eine und dieselbe Grösse, im Mittel gleich 132.

6. Der Dissociationsgrad von $NaCl$ ist in glycerin-wässeriger Lösung grösser, als in wässeriger, in 10·54% Mannit dagegen ist der



Dissociationsgrad bei Verdünnungen kleiner als $v = 256$, grösser als im Wasser bei $v = 512$, und bei $v = 1024$ ein wenig kleiner als im Wasser.

7. Die innere Reibung einer $NaCl$-Lösung in 9·87% Glycerin nimmt bei den Verdünnungen von $v = 16$ bis $v = 1024$ periodisch bald zu, bald ab; eine ähnliche Erscheinung beobachtet man auch bei einer $NaCl$-Lösung in 10·54% Mannit.

8. Die innere Reibung einer wässerigen $NaCl$-Lösung ist von $v = 64$ bis $v = 512$ kleiner als die des reinen Wassers; das Minimum liegt bei $v = 128$. Hierdurch bestätigt sich die Voraussetzung von S. Arrhenius, dass eine Verminderung der innern Reibung des Wassers durch gewisse Salze, schon bei der Konzentration $v = 1$ durch die bedeutende Ionisation dieser Salze erklärt wird, und der daraus gezogene Schluss, dass alle Salze mit einfachen Ionen bei grossen Verdünnungen die innere Reibung des Wassers vermindern müssen, gewinnt an Wahrscheinlichkeit.

Dorpat, Chemisches Universitäts-Laboratorium, 4. April 1905.



Referate.

44. Über Fluoreszenz. Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols. V. Mitteilung von Hugo Kauffmann und Alfred Beisswenger (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2612—2617. 1904). Die von den Verff. früher ausgesprochene Vermutung (Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 294. 1903), dass die auffallende Änderung der Fluoreszenz und Farbe des 3-Aminophtalimids in verschiedenen Lösungsmitteln durch Tautomerie bedingt sei, ist nicht richtig, weil, wie weitere Nachforschungen ergaben, für die Änderung der optischen Eigenschaften Zustandsänderungen im Benzolring verantwortlich zu machen sind. *A. Kanitz.*

---

45. Über Fluoreszenz. Über das Ringsystem des Benzols. VI. Mitteilung von Hugo Kauffmann (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2941—2946. 1904). Verf. findet, dass violett fluoreszierende Stoffe Dämpfe liefern, welche unter dem Einfluss von Teslaströmen leuchten, und dass die Farbe der Lumineszenz mit der der Fluoreszenz übereinstimmt. Er folgert hieraus, dass der Zustand des Ringes in violett fluoreszierenden Benzolderivaten identisch sein muss mit demjenigen, der sich auch sonst durch violettes Lumineszieren unter dem Einfluss von Teslaströmen offenbart (X- oder D-Zustand). *A. Kanitz.*

---

46. Radiumstrahlen und Benzolderivate von Hugo Kauffmann (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2946—2948. 1904). Weitaus die meisten Benzolderivate werden in festem Zustande von den Radiumstrahlen zur Lumineszenz angeregt, manche so stark, dass das Leuchten noch bei einer Entfernung von 10 cm vom Radiumpräparat durch ein Metallblech hindurch auftritt. Den Haupteffekt scheinen die β-Strahlen auszuüben. Das grösste Leuchtvermögen zeigen die ringreichen Benzolderivate, deren Dämpfe unter dem Einfluss von Teslaströmen violett lumineszieren. *A. Kanitz.*

---

47. Über die Darstellung von reinem Natriumhydroxyd für den Laboratoriumsgebrauch von F. W. Küster (Zeitschr. f. anorg. Chem. **41**, 474—476. 1904). Eine grosse Schale von etwa 50 cm Durchmesser und flachem Boden füllt man einige Zentimeter hoch mit Wasser oder verdünnter Natronlauge. In ihrer Mitte kommt eine Platin-, Silber- oder Nickelschale von $^1/_2$—1 Liter Inhalt, über welche mittels eines Dreifusses ein recht grosser, geschlossener Trichter, aus käuflichem Nickeldrahtgewebe gebogen, so angebracht ist, dass seine Spitze sich einige Zentimeter über der Tiegelöffnung befindet. Auf den Trichter werden mehrere hundert Gramm Natriumbarren, deren Kruste entfernt ist, gelegt. Das Ganze wird mit einer grossen Glasglocke, welche nur wenige Zentimeter kleiner ist als die Kristallisationsschale, zugedeckt. Damit die Glocke nicht fest auf dem Boden der Schale aufsteht, werden einige Glasstäbe untergelegt. Das Wasser

schliesst den Raum in der Glocke nach aussen ab. Das Natrium beginnt sofort zu zergehen, was man daran merkt, dass Wasserstoff in grossen Blasen durch das Wasser entweicht. Die entstehende, sehr konzentrierte Natronlauge tropft in die Metallschale. Da die Oberfläche des Natriums immer frei bleibt, geht die Reaktion ungestört von statten, und die entstandene Lauge ist auch eine vollkommen reine, weil die immer vorhandenen Verunreinigungen des Natriums auf dem Trichter zurückbleiben. *A. Kanitz.*

---

48. **Studien über das Indium.** I. Abhandlung von A. Thiel (Habilitationsschrift Münster. Sonderabdruck a. d. Zeitschr. f. anorg. Chem. **40**, 1904, 63 S.). Die Abhandlung enthält in der Hauptsache Versuche, das Verbindungsgewicht des Indiums neu zu bestimmen. Nach Mitteilung von Gewinnungs- und Reinigungsmethoden des Elements wird in Versuchen, die mit grossen Substanzmengen ausgeführt werden, gezeigt, dass die früher vorwiegend verwandte Atomgewichtsbestimmungsmethode: die Überführung des Indiums über das Nitrat in das Oxyd keineswegs eine Präzisionsmethode darstellt, weil vorläufig noch nicht völlig sicher feststellbare Korrekturen für die Flüchtigkeit des Oxyds anzubringen sind. Bessere Ergebnisse sind zu erzielen, wenn man von völlig rein dargestelltem Indiumtrichlorid Chlorbestimmungen ausführt, und zwar so, dass man mit genau bekanntem überschüssigen Silbernitrat fällt und den Silberüberschuss durch Wägung als Silberchlorid ermittelt. So ergab sich aus vier Versuchsreihen für das Verbindungsgewicht des Indiums ($O = 16$) $115{\cdot}05 \pm 0{\cdot}02$. Dagegen fand Verf. aus der Analyse des Indiumtribromids für das Verbindungsgewicht des Indiums nur $114{\cdot}81 \pm 0{\cdot}07$. Woher diese Differenz herrührt, sollen weitere Versuche aufklären. Der Schmelzpunkt des Indiums ergab sich zu 155°, also volle 21 Grade niedriger als bisher bekannt. Der Siedepunkt liess sich nicht ermitteln, bei 1450° konnte keine merkliche Verdampfung nachgewiesen werden. Das gefundene Volumengewicht ist 7·12. Das Potential des Indiums gegen 1 mol., 0·1 mol., 0·01 mol. Indiumchlorid fand Verf. zu $+0{\cdot}09$, $+0{\cdot}108$, $+0{\cdot}119$ Volt. *A. Kanitz.*

---

49. **Über den thermischen Zerfall der beiden Dichloräthane** von Heinrich Biltz und Ernst Küppers (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2398—2423. 1904). Die Ergebnisse ihrer mühevollen Arbeit fassen die Verff. folgendermassen zusammen:

Die thermische Spaltung der Dichloräthane wird innerhalb 300 und 450° ausschliesslich katalytisch ausgelöst; das Wesen des Katalysators konnte nicht aufgeklärt werden. Unterhalb 400° stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem Dichloräthan und seinen Spaltungsprodukten her, das sich mit steigender Temperatur nach der Seite der Spaltungsstücke verschiebt, wie es mit der Wärmetönung der Umsetzung im Einklange steht. Dieses Gleichgewicht zeigt sich namentlich bei den Äthylenchloridversuchen deutlich. Oberhalb 400° ist die Verschiebung des Gleichgewichts so weit vorgeschritten, dass die Versuchsserien im wesentlichen das Bild einer einseitig verlaufenden Umsetzung zeigen. Beim Äthylidenchlorid verschiebt sich das Gleichgewicht leichter nach der Seite der Spaltungsprodukte als beim Äthylenchlorid, so dass die Versuche schon bei 401° klar das Bild einer einseitig verlaufenden Umsetzung gewährten. Eine Messung der Gleichgewichtskonstanten hat sich bisher bei keiner Temperatur ermöglichen lassen. *A. Kanitz.*

---

50. Über die elektrische Nervenreizung durch Wechselströme von W. Nernst und J. O. W. Barrat (Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 664—668. 1904). Nernst hat im Jahre 1899 eine Theorie der Nervenreizung durch Wechselströme aufgestellt (Gött. Nachr. Math.-phys. Klasse, Heft 1, 1899, S. 104), aus welcher sich ergibt, dass die Stromintensität, die gerade noch einen Reiz ausübt, mit der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl direkt proportional ansteigt. Der Aufsatz wiederholt kurz die Theorie, gibt die Beschreibung einer Versuchsanordnung, dieselbe zu prüfen, und teilt drei Versuchsreihen mit, aus welchen man ersieht, dass die aufgestellte Beziehung für Schwingungszahlen von $n = 100$ bis $n = 2000$ durch das Experiment auf das beste bestätigt wird. *A. Kanitz.*

---

51. Über Antimondoppellaktate von B. Moritz (Sonderabdruck a. d. Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, Heft 32, 1904, 5 S.). Verf. zählt eine Reihe von Überlegungen und Methoden der allgemeinen Chemie auf, deren Anwendung ihm geeignet erscheint, die von ihm und C. Schneider (**41**, 129) angenommene Komplexbildung bei der Auflösung von Antimon in Gegenwart von Sauerstoff durch gewisse organische Säuren zahlenmässig festzustellen. Weiterhin werden Versuche mitgeteilt, welche ergeben, dass die Geschwindigkeit, mit welcher der Sauerstoff beim Auflösen des Antimons in norm. Oxalsäure, norm. Weinsäure und norm. Milchsäure absorbiert wird, ein und dieselbe ist. *A. Kanitz.*

---

52. Über die chemische Wirkung der Kathodenstrahlen von Emil Bose (Physik. Zeitschr. **5**, 329—331. 1904). Eine heissgesättigte Kaliumhydroxydlösung mit ca. 200 qcm Oberfläche wurde lange Zeit im Vakuum der Wirkung von Kathodenstrahlen ausgesetzt. Die von dem Elektrolyten aufgenommene Elektrizitätsmenge wurde mittels des Warburgschen Kunstgriffes durch das Glas ohne jede innere Elektrode abgeleitet und mit Hilfe eines Wasserstoffvoltameters bei vermindertem Druck gemessen. Aus dem Vakuum liess sich eine 10- bis 30 mal grössere Wasserstoffmenge erhalten als im Voltameter ausgeschieden wurde. Verf. erklärt das an der Hand von Berechnungen so: Neben der elektrochemischen Wirkung der durch den Kathodenstrahl geführten Elektrizitätsmenge ist auch die Wirksamkeit der kinetischen Energie des Strahls in Betracht zu ziehen. Nach dem Verf. erlauben seine Ergebnisse, zwischen den bis jetzt bestehenden entgegengesetzten Auffassungen über die Wirksamkeit der Kathodenstrahlen einen vermittelnden Standpunkt einzunehmen. *A. Kanitz.*

---

53. Ein verbesserter tragbarer Gasentwicklungsapparat von Herbert McCoy (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2534—2536. 1904). Verf. hat dem Gasentwicklungsapparat, welchen Ostwald auf Seite 279 seiner „Grundlinien der anorganischen Chemie, 1903“, beschreibt, eine tragbare Form gegeben. Derselbe besteht nur aus Glasteilen und Gummistopfen, seine Hauptteile werden mit Hilfe von Glasschliffen aneinander gefügt. Der Apparat, welcher mit sehr zufriedenstellendem Resultat für die Erzeugung von Kohlendioxyd, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff verwendet worden ist, kann von der Firma F. O. R. Goetze in Leipzig bezogen werden. *A. Kanitz.*

---

54. Einige Versuche, das Verhältnis der Gewichte zu bestimmen, in welchen sich das „Hämochromogen" mit Kohlenoxyd verbindet von G. Hüfner und W. Küster (Arch. f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt. 1904, 387—390). Mit relativ grossen Substanzmengen ausgeführte Versuche ergeben, in Übereinstimmung mit Hoppe-Seylers frühern Messungen, dass der eisenhaltige Kern des Blutfarbstoffs auch nach seiner Abspaltung vom Eiweiss als Hämochromogen sich mit Kohlenoxydgas so verbindet, dass auf ein Atom Eisen, das darin enthalten ist, genau eine Molekel dieses Gases kommt. *A. Kanitz.*

---

55. Über die Umsetzungen von Wismutoxyhaloiden und Kalilauge von W. Herz und G. Muhs (Zeitschr. f. anorg. Chem. **39**, 115—118. 1904). Es wurde bei 30° das Gleichgewicht bei dem Vorgange:

$$BiOCl + KOH \rightleftarrows BiOOH + KCl,$$

resp.:

$$BiOBr + KOH \rightleftarrows BiOOH + KBr$$

untersucht, und bis zu einer Konzentration von etwas über $^1/_2$-norm. Lauge wurden der Theorie entsprechend ($[KOH] = k_1[KCl]$, resp. $[KOH] = k_2[KBr]$) übereinstimmende Konstanten gefunden. Bei grössern Laugenkonzentrationen ergeben sich sehr grosse Abweichungen, welche auf eine noch zu untersuchende zweite Umsetzung hinweisen. Da es sich sowohl bei der Umsetzung von Wismutoxychlorid, wie von Wismutoxybromid mit Kalilauge in der Lösung um denselben Vorgang: $BiO^{\cdot} + OH' \rightleftarrows BiOOH$ handelt, so ist die Verschiedenheit der gefundenen Konstanten k_1 und k_2 in der Verschiedenheit der Löslichkeit der zwei Wismutoxyhaloiden begründet. Man kann somit aus den entsprechenden Gleichgewichten das Verhältnis der Löslichkeit dieser Stoffe berechnen, und die Verff. erhielten für dasselbe im Mittel $[BiOBr]:[BiOCl] = 1{\cdot}16:1$. (Die in Klammern stehenden Symbole sollen Konzentrationen bedeuten.) *A. Kanitz.*

---

56. Über Eigenschaften der Kollodiummembran von H. Rebenstorff (Abh. d. naturw. Ges. Isis zu Dresden, 1904, 15—27). Man bekommt dichte Kollodiumballons von 8—9 cm Durchmesser und $^1/_{200}$—$^1/_{100}$ mm Wanddicke mit einer annähernden Festigkeit von 1·8 kg pro qmm Oberfläche nach der vom Verf. ausführlich angegebenen Herstellungsweise. Von den mitgeteilten Eigenschaften solcher Membrane ist als interessant zu erwähnen, dass durch dieselben in Wasser löslichere Gase besonders schnell durchdringen. *A. Kanitz.*

---

57. Zur Frage nach der Wirkung der Bromide auf die Entwickler von R. Abegg (Sonderabdruck aus Jahrb. f. Photogr. u. Reproduktionstechnik, 1904, 4 S.). Verf. stellt fest, dass die Wirksamkeit der Bromide auf den Entwicklungsvorgang auch nach ihm darin besteht, dass dieselben proportional ihrer Konzentration die Konzentration der $Ag^{\cdot}$-Ionen und damit die Triebkraft des Vorgangs: Übergang von $Ag^{\cdot}$-Ion in Ag-Metall, verringern. Systematische Versuche darüber, welchen Bromidzusatz eine jede Entwicklungssubstanz noch überwinden kann, würden nach dem Verf. zu einer wertvollen Klassifikation der Entwickler in bezug auf ihr Entwicklungsvermögen führen. *A. Kanitz.*

---

58. Über die Bestimmung von Schmelzpunkten bei hohen Temperaturen von Kurt Arndt (Verh. d. Vereins z. Beförderung des Gewerbefleisses, 1904, 265—298). Enthält die Beschreibung der bis jetzt zu diesem Zweck erdachten Methoden, sowie eine Zusammenstellung der mit denselben gefundenen Resultate bei Metallen, deren Schmelzpunkt über 500° liegt. *A. Kanitz.*

---

59. Über die Wirkung einiger elektropositiver Metalle auf Jodkalium von Franz Streintz (Physik. Zeitschr. 5, 736—737. 1904). In ein Blech aus Magnesium wurde die Jahreszahl in Spiegelschrift eingekratzt, dasselbe sodann mit der Schriftseite nach unten auf trockenes, mit Kaliumjodid getränktes Filtrierpapier gelegt. Schon nach einigen Minuten war die Zahl braun auf weissem Grunde vollständig klar auf dem Papier ersichtlich. Bei einem in gleicher Weise behandelten Zinkblech erfordert es zwei bis drei Stunden, bis die Schrift ebenso klar zutage tritt. Auch mit Kadmium erhält man in vier bis fünf Stunden ziemlich gute Abdrücke. Überraschend schnell wirkt „vollkommen blankes“ Aluminium, sowie Magnalium (eine Legierung aus Magnesium und Aluminium). Eisen, Zinn, Blei, Nickel, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Platin zeigen keine Wirkung. Eingehendere Untersuchungen über die berichtete Erscheinung, welche nach dem Verf. den Charakter einer Strahlung besitzt, sollen folgen. *A. Kanitz.*

---

60. Physiologische Wirkungen der Radiumemanation von Ernst Dorn und Friedrich Wallstabe (Physik. Zeitschr. 5, 568—570. 1904). Das Einatmen grösserer Mengen von Emanation scheint auf den Organismus giftig zu wirken. *A. Kanitz.*

---

61. Zur Theorie des Bleikammerprozesses von F. Raschig (Sonderabdruck a. d. Zeitschr. f. angew. Chem. 17, Heft 38, 1904, 22 S.). Abdruck des auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker am 28. Mai 1904 in Heidelberg gehaltenen Vortrags. In diesem führt der Verf. eine grosse Anzahl von ihm ersonnene Versuche vor, welche seine im Jahre 1887 aufgestellte Theorie des Bleikammerprozesses, die den Lesern dieser Zeitschrift aus der letzten Zeit durch Max Trautz' sorgfältige Darstellung (47, 497) derselben in Erinnerung sein wird, stützen sollen. Es ist nicht möglich, die vielen Einzelheiten des Vortrags hier mitzuteilen, doch soll einer der Versuche besonders erwähnt, sowie darauf hingewiesen werden, dass Verf. auf verschiedene Weise die Bildung einer Übersalpetersäure aus salpetriger Säure und Wasserstoffperoxyd wahrscheinlich macht. Der mitzuteilende Versuch, eine Darstellung einer „Bleikammer im Wasserglase“ ist folgender: Bringt man eine $^1/_{100}$-norm. Lösung von salpetriger Säure mit verdünnter Schwefelsäure und Jodkaliumstärkelösung zusammen, so färbt sich die Stärke bekanntlich blau. Man kann nun zu dieser Lösung Mengen von schwefliger Säure hinzufügen, die der salpetrigen Säure vielmals äquivalent sind, ohne dass bei deren Übergang in Schwefelsäure eine Entfärbung der Stärke, also ein Verbrauch der salpetrigen Säure eintritt; nur muss man dafür sorgen, dass genügend Luftsauerstoff vorhanden ist. *A. Kanitz.*

---

62. Zur Theorie des Bleikammerprozesses von G. Lunge (Sonderabdruck a. d. Zeitschr. f. angew. Chem. 17, Heft 44, 1904, 5 S.). In der Hauptsache Wieder-

holung der Einwände, welche Verf. gegen Raschigs Theorie des Bleikammerprozesses bald nach deren Aufstellung vorgebracht hat. Ein Bericht über dieselben findet man ebenfalls bei Trautz (**47**, 497). *A. Kanitz.*

---

63. **Studien über Metallhydroxyde I.** von H. W. Fischer (Zeitschr. f. anorg. Chem. **40**, 39—53. 1904). Nach Verfassers Versuchen löst sich altes Aluminiumhydroxyd in grossen Mengen kolloidal in Aluminiumchlorid auf, wobei wahrscheinlich auch etwas basisches Chlorid gebildet wird; altes Chromhydroxyd löst sich in Chromchlorid nur in kleinen Mengen auf, hauptsächlich wahrscheinlich durch Bildung eines basischen Chlorids, doch spricht der Grahamsche Dialysatorversuch auch für die Existenz eines Kolloids in der Lösung. Bei Versuchen mit ganz frisch dargestellten Hydroxyden sollen die Verhältnisse anders liegen. Nach dem Verf. muss ein Zusammenhang zwischen der Hydrolyse und der Fähigkeit, als Verbindung und Kolloid zugleich in Lösung zu gehen, bestehen.
A. Kanitz.

---

64. **Über die ein und demselben Eiweissfermente zukommende proteolytische und milchkoagulierende Wirkung verschiedener Verdauungssäfte** von J. P. Pawlow und S. W. Parastschuk (Zeitschr. f. physiol. Chem. **42**, 415—452. 1904). Ausgedehnte Versuchsreihen werden mitgeteilt, um zu zeigen, dass Magensaft, durch Kinase aktivierter Pankreassaft, der Saft des Pförtnerteils des Magens und des Brunnerschen Abschnitts des Duodenums ihrer eiweissauflösenden Fähigkeit proportional die Milch zur Gerinnung bringen. Auf Grund dieses Ergebnisses sehen sich die Verff. berechtigt, anzunehmen, dass die proteolytische Wirksamkeit und die Labwirkung verschiedene Eigenschaften ein und desselben Ferments sind. *A. Kanitz.*

---

65. **Kritische Bemerkungen zur Arrheniusschen Agglutininverteilungsformel** von Max Neisser (Centralbl. f. Bakteriologie, I. Abt. **36**, 671—676. 1904). Die Untersuchung von Eisenberg und Volk (Zeitschr. f. Hygiene **40**, 155), welche Arrhenius zur Aufstellung seiner Agglutininverteilungsformel (**46**, 415) als Grundlage gedient hat, wird einer Kritik unterzogen mit dem Ergebnis, dass die Eisenberg- und Volkschen Zahlen nicht dazu geeignet sind, um als Unterlage von Berechnungen zu dienen, weil die von den Autoren angewandte Methodik unzureichend und durch Kontrollreihen nicht genügend gesichert ist, die Agglutinierungsmethode ausserdem, die Aufstellung solch feiner Reihen, wie die von den Autoren mitgeteilten, überhaupt nicht zulässt. Anderseits aber ist der Beobachtungsfehler, welcher Eisenbergs und Volks Zahlen anhaftet, in allen Versuchen gleich gross, und es ist darum nach dem Verf. nicht richtig, dass Arrhenius diesen Zahlen einen verschiedenen Wert beimisst, je nachdem, ob dieselben mit seinen Berechnungen übereinstimmen, oder nicht. Versuche, welche unter Verf. Leitung angestellt wurden, haben mit der Arrheniusschen Auffassung in Widerspruch stehende Resultate geliefert. *A. Kanitz.*

---

66. **Über die Anwendbarkeit der Gesetze des chemischen Gleichgewichts auf Gemische von Toxin und Antitoxin** von W. Nernst (Zeitschr. f. Elektrochem.

10, 377—380. 1904). Verf. hält es nicht für zulässig, dass Arrhenius und Madsen (44, 7) das Massenwirkungsgesetz auf Gemische von Toxin und Antitoxin angewendet haben, ohne in besondern Versuchen zu zeigen, dass der zwischen Kolloiden in homogener Lösung verlaufende Vorgang, welcher bis dahin fast allgemein als ein irreversibler aufgefasst wurde, ein reversibler sei. Es werden eine Reihe von Tatsachen aufgeführt, welche gegen die Reversibilität sprechen, und darauf hingewiesen, dass es sich bei Arrhenius' und Madsens Versuchen um ein sogen. „falsches Gleichgewicht“ handelt. Auch bezüglich der Durchführung der rechnerischen Behandlung selbst äussert der Verf. Bedenken und begründet, warum die Formeln von Arrhenius, welche nach ihm nur Interpolationsformeln sind, die Beobachtungen überwiegend nicht schlecht wiedergeben.

Was die Art der Einwirkung von Toxin und Antitoxin aufeinander betrifft, so hält der Verf. es für nicht unwahrscheinlich, dass der primäre Vorgang in einer Adsorption besteht, indem sich die Toxinmolekel an der viel grössern Antitoxinmolekel anlagert. Die irreparable Umwandlung, welche beide Stoffe nachher zumeist erleiden, vergleicht Verf. mit der, welche ein Farbstoff nach seiner Adsorption durch die Faser erfährt, wobei derselbe in einen unlöslichen Zustand übergeht.

A. Kanitz.

---

67. **Über Immunität** von Thorvald Madsen (Sonderabdruck a. d. British Medical Journal v. 10. Sept. 1904, 20 S.). Abdruck des Vortrags, welchen Verf. in der Jahresversammlung der British Medical Association im Juli 1904 in Oxford gehalten hat. Derselbe enthält eine kurze Darstellung der Bestrebungen des Verfassers, Hand in Hand mit Arrhenius die physikalische Chemie auf die Vorgänge bei den Toxinen und Antitoxinen anzuwenden. *A. Kanitz.*

---

68. **Toxine und Antitoxine. Über das Ricin und das Antiricin** von Th. Madsen und L. Walbum (Oversigt over det kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger, 1904, 81—103). Mittels derselben rechnerischen Behandlung ihrer Versuche, welche zuerst Arrhenius und Madsen beim Tetanolysin (44, 7) angewendet haben, gelangen Verff. im Prinzip zu denselben Ergebnissen, wie die angeführten Autoren. Interesse erfordern mitgeteilte Versuche, welche zeigen, dass man ein Gemisch von Ricin—Antiricin von sehr geringen toxischen und antitoxischen Eigenschaften, durch Störung des Gleichgewichts wieder in seine Komponenten zerlegen kann. Dazu verwenden Verff. die Eigenschaft der roten Blutkörperchen, das Ricin in viel grösserer Menge in sich aufzunehmen, als das Antiricin. Verff. bringen hierbei eine Arbeit von Danysz (Ann. de l'Inst. Pasteur, 1902) in Erinnerung, dem es auch gelang, ein nicht pathogenes Ricin—Antiricingemisch wieder zu spalten, indem er das Antiricin durch ein proteolytisches Enzym zerstörte. Auch bei Diphtherietoxin - Antitoxingemische gelang den Verff. die Spaltung unter Benutzung des grossen Unterschieds in der Diffusionsgeschwindigkeit der beiden Komponenten in Gelatine; doch muss in diesem Fall das Gemisch frisch dargestellt sein. *A. Kanitz.*

---

69. **Toxine und Antitoxine. Das Diphtheriegift** von Svante Arrhenius und Thorvald Madsen (Oversigt over det kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger, 1904, 269—305). Die rechnerische Behandlung der Versuche ist

auch in dieser Arbeit in der Hauptsache die von den Verff. früher verwendete (**44**, 7), sie gelangen mit dieser Hilfe zu einer bestimmten Vorstellung über das Diphtherietoxin. Ein näheres Eingehen darauf würde jedoch über den Rahmen dieser Zeitschrift hinausführen. *A. Kanitz.*

---

70. Experimentelle Untersuchungen über vegetabilische Assimilation und Atmung. III. Über den Einfluss der Temperatur auf die Kohlendioxyd-assimilation von Gabrielle L. C. Matthaei (Phil. Transact. of the Roy. Soc. Ser. B, **197**, 47—105. 1904). Die von der Verfasserin ausgeführten Versuchsreihen über diesen interessanten und wichtigen Gegenstand unterscheiden sich von all den wenigen vorangehenden Arbeiten dadurch, dass in ihnen zum ersten Male die wahre innere Temperatur des zu dem Versuche angewendeten Blattes (mit Hilfe einer thermoelektrischen Methode) gemessen und dafür gesorgt wurde, dass sich die zu den einzelnen Versuchen benutzten Blätter vor ihrer Verwendung unter möglichst gleichen Verhältnissen befanden. Zu jedem Versuch wurde ein Blatt von ein und demselben Strauch Kirschlorbeer (Prunus Laurocerasus, var. rotundifolia) verwendet. Es war in einem flachen, luftdicht verschliessbaren Glaskästchen aufgestellt, durch welches man das CO_2 durchleitete. Das Glaskästchen befand sich in einem Wasserthermostat mit einer Glaswand als Vorderseite, und wurde mit Hilfe von Gaslicht verschiedener Intensität beleuchtet. Um das assimilierte CO_2 zu ermitteln, wurden durch eine dazu geeignete Vorrichtung zwei ganz gleiche Luftströme, welche 0·8 bis 2·8 % CO_2 enthielten, erzeugt, der eine Luftstrom direkt, der andere nach Passieren des Glaskästchens eine bestimmte Zeitlang in titriertem Barytwasser geleitet. Die Titerdifferenz der zwei Pettenkoferschen Röhren, abzüglich des durch das Blatt ausgeatmeten Kohlendioxyds (dessen Bestimmung bei höhern Temperaturen mit Schwierigkeiten verbunden ist) gibt die assimilierte CO_2-Menge an. Die Versuchsreihen ergeben folgendes: In Gegenwart von genügendem CO_2 und Vorhandensein von genug Licht, gibt es für jede Temperatur ein Maximum der CO_2-Menge, welche assimiliert werden kann. Dieses Maximum steigt von -6°, wo die Assimilation bei Kirschlorbeerblättern begann, bis zu einigen Graden unter der Temperatur, welche dem Blatte tödlich ist, stark mit der Temperatur. Die dies darstellende Kurve ist der Kurve, welche die Abhängigkeit der Atmung von der Temperatur darstellt, ähnlich. Bei hoher Temperatur vermag ein Blatt nur kurze Zeit das Maximum des CO_2 zu assimilieren, je höher die Temperatur, desto kürzere Zeit. Die verschiedenen Jahreszeiten üben zwar auf die Menge des assimilierten CO_2 einen Einfluss aus, nicht aber auf den Verlauf der Assimilationskurve. *A. Kanitz.*

Bücherschau.

The Study of Chemical Composition. An account of its method and historical development, with illustrative quotations by Ida Freund. 650 S. Cambridge, University Press 1904.

In diesem Werke hat die Verfasserin mit grossem Fleisse und guter Übersicht eine Anzahl von Forschungen zusammengestellt, welche die Grundlage der Lehre von der Zusammensetzung der Stoffe bilden. Nach einer allgemeinen er-

kenntnistheoretischen Einleitung folgen Kapitel über die Theorie der Verbrennung; Lavoisier und das Gesetz von der Erhaltung der Masse; genaue und angenäherte Gesetze; Berthollet und das Gesetz der Massenwirkung; Proust und das Gesetz der konstanten Verhältnisse; Dalton und das Gesetz der multiplen Verhältnisse; Richter und das Gesetz der äquivalenten Verhältnisse; Verbindungs- oder Äquivalentgewichte, Formelgewichte; die innere Konstitution der Materie, Hypothesen vor 1800; Dalton und die Atomhypothese; Gay-Lussac und das Gesetz der Verbindungsvolumina bei Gasen; Avogadro und die Molekularhypothese; Cannizzaro und die Anwendung von Avogadros Hypothese auf die Bestimmung von Molekular- und Atomgewichten; Petit und Dulong und das Gesetz der Atomwärmen; Mitscherlich und der Zusammenhang zwischen Kristallform und chemischer Verbindung; Mendelejew und das periodische Gesetz; Kekulé und die Lehre von der Valenz; Berzelius und die Isomerie; die Konstitution der Materie und die Genesis der Elemente.

Die Behandlung ist eine wesentlich historische, indem die entscheidenden Stellen der grundlegenden Arbeiten wörtlich angeführt und durch den darstellenden Text verbunden sind. Aus den vorhandenen geschichtlichen Inversionen (so tritt Richter insbesondere viel zu spät auf, da seine Entdeckungen zeitlich noch vor Proust liegen) lässt sich erkennen, dass es der Verfasserin nicht überall gelungen ist, gegenüber den traditionellen falschen Auffassungen der historischen Entwicklung der Chemie sich zu einem sachgemässern selbständigen Urteil durchzuarbeiten. Auch wird man in dem vollständigen Fortbleiben aller Fortschritte der neuern allgemeinen und physikalischen Chemie einen wesentlichen Nachteil des Buches sehen. Eine Darstellung, wie die hier gegebene, wäre vor fünfzehn Jahren eine respektable Leistung gewesen; heute kommt sie zu spät. Denn es ist bereits jetzt unzweifelhaft, dass der Begriff Element und Verbindung gar nicht anders exakt definiert werden kann, als auf Grund der Lehre vom chemischen Gleichgewicht, insbesondere des Gibbsschen Phasengesetzes. Anderseits kann es nicht mehr als Zielpunkt der Chemie bezeichnet werden, von allen möglichen Verbindungen und event. womöglich von den „Atomen" selbst die Konstitution oder Struktur zu ermitteln; man sieht jetzt besser als früher ein, dass dies nur eine Vorarbeit ist, und dass die Ermittlung der gegenseitigen Reaktionen mit ihren dynamischen Konstanten der Geschwindigkeit und des Gleichgewichts ein weiteres und wichtigeres (wenn auch gleichfalls nicht das letzte) Ziel der Chemie ist. So würde der an den Prinzipien interessierte Leser ohne chemische Spezialkenntnisse, der bei der Abfassung des Buchs ins Auge gefasst worden war, schliesslich ein recht einseitiges und unvollkommenes Bild von den Hauptfragen erhalten, welche die Wissenschaft jetzt beschäftigen, und von den Hauptergebnissen, zu denen sie gelangt ist. Denn es kann keinem Zweifel unterliegen, dass das Gesetz der chemischen Massenwirkung an Bedeutung unvergleichlich viel höher steht, als beispielsweise das periodische „Gesetz".

Abgesehen von diesen grundsätzlichen Einwänden bietet indessen das Buch mannigfaltige Belehrung in anziehender Form, und bei den vielartigen Bedürfnissen der Lesewelt wird es auch seinen Platz und seine Wirkung finden.

W. O.

Philosophie der Botanik von J. Reinke (Natur- und kulturphilosophische Bibliothek, Nr. 1). 201 S. Leipzig, J. A. Barth 1905. Preis M. 4.—.

Die eifrige naturphilosophische Arbeit des Kieler Botanikers bringt immer erfreulichere Früchte zutage, und die Stufenfolgen seiner persönlichen Entwicklung, wie sie uns in seinen Büchern entgegentritt, wird einmal ein sehr schönes Schulbeispiel für die reinigende Macht von Machs methodischen Gedanken gegenüber einem in den ältern unvollkommenern Formen ursprünglich erzogenen, aber energisch auf dem Boden der exakten Wissenschaft nach Freiheit und Klarheit ringenden Intellekt abgeben. Nicht, dass hier die letzte Entwicklungsstufe bereits erreicht wäre; aber der evolutionistische Grundton der gegenwärtigen Naturphilosophie erweist sich auch in solcher Beziehung segensreich, als der Verf. in der Vorrede ausdrücklich es als einen Vorzug in Anspruch nimmt, dass auch seine eigenen zusammenfassenden und daher schwierigsten Gedankenbildungen einer Entwicklung unterworfen seien.

Das Büchlein soll, seinem mässigen Umfange entsprechend, nur die Grundzüge der allgemeinen Tatsachen und Gedanken geben, durch welche gegenwärtig die wissenschaftliche Botanik beherrscht wird. Entsprechend dem gärenden Zustande der gesamten Biologie ist es zur Zeit schwerlich möglich, dies in klassisch abgeklärter, unpersönlicher Gestalt auszuführen; vielmehr nimmt die Erörterung zweifelhafter Anschauungen einen viel grössern Raum ein, als die Darlegung des sichern Besitzes der Wissenschaft. Die Biologie ist offenbar eben erst in dem grossen Reinemachen begriffen, wobei eine Unzahl alter Hypothesen, die lange in der guten Stube einen Ehrenplatz eingenommen hatten, abgestäubt und in ihrer Unbrauchbarkeit erkannt werden. Es fehlt dabei natürlich nicht an pietätvollen Gemütern, die ihre eigenen Gefühle mit dem objektiven Wert dieser Dinge verwechseln und sich höchlich entrüsten, wenn diese alten Schätze endlich fortgetan werden, nachdem sie längere Zeit zu nichts dagewesen waren, als den Staub zu sammeln und den Platz für nötige Arbeit zu beschränken.

Die Wahl der als haltbar anerkannten Ansichten seitens des Verf. wird man im allgemeinen gern anerkennen; in solcher Beziehung sind namentlich die einleitenden Kapitel sehr gut. Auch die vom Verf. mit vielen Schmerzen geborenen und vielen Sorgen grossgezogenen Begriffe der Systemkräfte und Dominanten gewinnen mehr und mehr eine bestimmte Gestalt und Wirksamkeit. Dass er darauf besteht, diese Faktoren oder Bedingungen Kräfte zu nennen, ist ja offenbar eine Geschmackssache, doch wäre wohl bei der Benutzung eines neutralern Namens manches Missverständnis ausgeblieben. So hätte es u. a. nicht der Versicherung bedurft, dass diese Art von Kräften ohne Rest zerstörbar und ohne Begrenzung schaffbar ist. Es handelt sich hier allerdings um sehr reale und wichtige Dinge, nämlich die räumlichen und zeitlichen Voraussetzungen, welche das Ergebnis beim Zusammenwirken mehrerer Energiearten bestimmen. In der theoretischen Mechanik treten diese Voraussetzungen in der Gestalt von Bedingungsgleichungen auf, denen etwa die Bahn eines bewegten Körpers unterworfen ist, und welche demgemäss die im allgemeinen Ansatze vorhandenen Freiheiten um ebensoviele Stufen vermindern. Dies wäre wohl auch der Punkt, wo die „Systemkräfte" des Verf. quantitativ angegriffen werden können; natürlich führt auch dieses Problem alsbald wieder auf fundamentale Fragen der Mannigfaltigkeitslehre.

Weniger zugänglich für eine derartige Rationalisierung scheinen die noch höhern zielstrebigen oder zweckmässigen Kräfte, die der Verf. als Dominanten

im engern Sinne bezeichnet. Er erklärt, dass „Systemkräfte“ bereits in anorganischen Maschinen tätig seien, Dominanten seien dagegen auf das organische Reich beschränkt, wobei sie die höchste Art solcher Kräfte in Pflanzen darstellen, während bei Tieren noch Bewusstsein oder Vernunft als noch höhere Stufe auftrete. Hier ist natürlich die Herstellung eines Zusammenhangs mit der bisher erreichten höchsten rationalen Verallgemeinerungsstufe, der Energie, noch weit schwieriger, doch erscheint auch sie nicht hoffnungslos. Schon jetzt lässt sich von fern erkennen, dass zwischen Energetik und Entwicklungslehre ein funktionaler Zusammenhang besteht, der über die „Systemkräfte“ oder Koordinationsfaktoren geht. Ist dieser Punkt einmal erreicht, so wird auch ein Ausblick auf noch weiter liegende Ziele gewonnen werden.

Um auf das Buch zurückzukommen, sei zu Seite 45 bezüglich der traditionellen Klage über unsere Unkenntnis vom „Wesen“ der Energiearten auf die massgebende Bemerkung von J. R. Mayer verwiesen, dass mit der Kenntnis der vorhandenen Beziehungen auch die Kenntnis des Wesens gegeben ist; diesen Überrest alter Zeit wird der Verf. leicht beseitigen. Ferner möge bezüglich der den Schluss bildenden Erörterungen der Frage, ob die Organismen von Ewigkeit her bestehen oder zu irgend einer Zeit entstanden sind, darauf hingewiesen, dass dieser Frage kein klarer Sinn beigelegt werden kann; wenigstens kann ich mir bei der Behauptung, die Organismen beständen von Ewigkeit her, nichts denken. Um sich von der Unfruchtbarkeit einer solchen Erörterung zu überzeugen, braucht man sich bloss zu fragen: Was wird in der Welt oder in meiner Auffassung der Welt tatsächlich anders, wenn die Frage in einem oder dem andern Sinne beantwortet wäre? Nicht einmal etwaige Versuche zur künstlichen Herstellung eines Organismus brauchte man aufzugeben, denn selbst wenn solche „von Ewigkeit“ bestünden, könnten doch immerhin noch jetzt welche künstlich gemacht werden.

Endlich seien einige Worte über den Gesamttitel der Sammlung gesagt. Der Gegensatz Kulturwissenschaft und Naturwissenschaft ist jüngst von einer Seite angenommen worden, welche den althergebrachten Besitzstand der sogenannten Geisteswissenschaften durch das Vordringen der in den Naturwissenschaften geübten Methode gefährdet fand. Insofern als die Kultur eine soziale Erscheinung ist, hat man es in der Kulturwissenschaft offenbar nur mit der obersten Stufe in der von Comte gegebenen rationellen Klassifikation der Wissenschaften im allgemeinen zu tun, und es findet ein stetiger Übergang von jeder Stufe zur andern statt, wobei die frühern Wissenschaften wegen ihrer grössern Einfachheit sich natürlich auch früher einer ausgebildeten Methode erfreuen dürfen. Will man einen wirklichen Gegensatz haben, so ist er zwischen den Naturwissenschaften (einschliesslich der Soziologie) und den Papierwissenschaften zu suchen. Hier besteht allerdings ein prinzipieller Gegensatz, der nicht verschwinden wird, ehe eins der Glieder dieses Gegensatzes verschwindet. *W. O.*

Studien über die Anwendung der Kapillaranalyse bei Harnuntersuchungen und bei vitalen Tinktionsversuchen von F. Goppelsröder. 198 Seiten und 132 Tafeln. Basel, E. Birkhäuser 1904.

Der Verf. hat nach dem von Schönbein eingeführten Verfahren des Aufsteigens von Lösungen in Filtrierpapierstreifen, wobei vermöge der verschiedenen Adsorption eine Trennung der gelösten Stoffe mehr oder weniger vollständig ein-

tritt, eine grosse Anzahl von Versuchen gemacht, deren unmittelbare Ergebnisse er in Tafeln und Tabellen mitteilt. Eine Übersicht der erzielten Resultate zu geben, erscheint in dem Umfange dieser Anzeige unausführbar, so dass die Interessenten auf das Original verwiesen werden müssen. *W. O.*

Logarithmische Rechentafeln für Chemiker. Im Einverständnis mit der Atomgewichtskommission der deutschen chemischen Gesellschaft für den Gebrauch im Unterrichtslaboratorium und in der Praxis berechnet und mit Erläuterungen versehen von F. W. Küster. Fünfte, verbesserte Auflage. Leipzig, Veit & Co. 1905. Preis M. 2.—.

Den Lesern dieser Zeitschrift sind diese Rechentafeln so gut bekannt, dass ein Hinweis auf sie nicht weiter erforderlich wäre. Wohl aber kann mit grosser Freude festgestellt werden, dass sich dies rationelle und sachgemässe Hilfsmittel immer mehr und mehr verbreitet. Hat die erste Auflage sechs Jahre gebraucht, bis sie erschöpft war, so haben die beiden folgenden nur je zwei Jahre nötig gehabt, und die vierte ist gar in einem einzigen Jahre abgesetzt worden. Diese Freude beruht nicht nur auf der Einsicht, dass grosse Mengen früher vergeudeter Energie nunmehr für bessere Dinge, als ungeschicktes Rechnen, frei geworden sind, sondern auch darauf, dass die pädagogischen Einflüsse, die von der vorgedruckten Anweisung ausgehen, sich immer weiter und weiter geltend machen. Für die nächste Auflage sei vorgeschlagen, den vorgesetzten Sinnspruch: „Der Mangel an mathematischer Bildung gibt sich durch nichts so auffallend zu erkennen, wie durch masslose Schärfe im Zahlenrechnen (Hagen)" durch stärkern oder farbigen Druck mehr in die Augen fallend zu machen. *W. O.*

Die Auswahl der Kohlen für Mitteldeutschland, speziell das Königreich Sachsen, von H. Langbein. 121 S. Leipzig, J. A. Barth 1905. Preis M. 10.—.

Dies Buch bringt nach einer wissenschaftlichen Einleitung über die chemische und kalorimetrische Untersuchung der Kohlen zwei Tabellen grösseren Umfangs, von denen die eine die chemische Zusammensetzung der Kohlen und ihre kalorischen Eigenschaften enthält, die andere ausserdem die Ergebnisse von Verkokungsversuchen mit berücksichtigt. Alle die mitgeteilten Bestimmungen sind im Laboratorium des Verf. nach vergleichbaren Methoden ausgeführt worden, die Bestimmungen der Verbrennungswärme insbesondere mittels der kalorimetrischen Bombe. Das Werk bezweckt, denen, die die fraglichen Kohlen zu technischen Zwecken zu benutzen haben, die Unterlagen zu einer Berechnung des Einstandswerts einer Wärmeeinheit für ihre Betriebe zu liefern.

Das Werk ist ein neues Beispiel dafür, welche Bedeutung Methoden, die lange ausschliesslich im Laboratorium bestanden hatten, für die Technik gewinnen können. Jedesmal, wo die Kalorimetrie einen Fortschritt gemacht hatte, ist auch versucht worden, das Verfahren auf diese technische Grundfrage anzuwenden. Die hier benutzte Methode hat namentlich in Stohmanns Händen ihre hohe Leistungsfähigkeit derart bewährt, dass die Frage des Verfahrens als für längere Zeit gelöst angesehen werden kann. Sache einer privaten oder öffentlichen Zentralstelle wird es sein, das vorbildliche Beispiel, welches hier ein einzelner für die wissenschaftliche Förderung des öffentlichen Interesses gegeben hat, auf die gesamte Kohlenförderung des Deutschen Reichs auszudehnen. *W. O.*

Vier- und fünfstellige Logarithmentafeln nebst einigen physikalischen Konstanten. 24 S. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn 1904. Preis M. —.80.

Diese, von den Herren Holborn und Scheel von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt besorgten Tafeln enthalten nur die Logarithmen der Zahlen, ohne die für die meisten Rechnungen entbehrlichen der Winkelfunktionen. So werden sie allen rechnenden Naturwissenschaftlern willkommen sein. Die Einrichtung ist sehr übersichtlich, wodurch allerdings das etwas grosse Format von 16·5 × 24 cm nötig gemacht worden ist; insbesondere ist die Einrichtung der Proportionaltabellen zu loben, die an einzelnen Tafeln ja bereits vorhanden, doch noch nicht allgemein verbreitet ist. Auf jeder Seite befinden sich 500 Logarithmen (wie bei der siebenstelligen Bremickerschen Tabelle), so dass das Auge sehr bald unwillkürlich die richtige Stelle sucht. *W. O.*

Die Formelzeichen. Ein Beitrag zur Lösung der Frage der algebraischen Bezeichnung der physikalischen, technischen und chemischen Grössen von O. Linders. 96 S. Leipzig, Jäh & Schunke 1905. Preis M. 5.—.

Der Verf. hat sich bereits früher (**50**, 249) durch seine Bemühungen um die Schaffung einer einheitlichen Bezeichnungsweise für die in den messenden Wissenschaften vorkommenden Grössen bekannt gemacht. Er legt in dieser Schrift weitere Arbeiten in der gleichen Richtung vor, wobei er sich allerdings nicht verhehlt, wie schwierig die Durchsetzung eines derartigen Systems ist. Dem Ref. scheint, dass die Sache vielleicht am besten durch das Zusammenwirken der nach dem Muster der Technischen Reichsanstalt inzwischen in England und Amerika entstandenen ähnlichen Anstalten vorbearbeitet werden würde. Hierbei wäre allerdings noch Frankreich hinzuzuziehen, wo noch keine ganz entsprechende Anstalt besteht; doch könnte hierfür vielleicht das internationale Amt in Sèvres eintreten.

Bis es so weit ist, muss allerdings die Arbeit von Privaten und einzelnen Gesellschaften gemacht werden; beide sind im Gange, und die vorliegende Schrift ist ein erhebliches Hilfsmittel zur Erreichung des jedenfalls erstrebenswerten Ziels. *W. O.*

Das Radium und die Radioaktivität. Allgemeine Eigenschaften und ärztliche Anwendungen von P. Besson, deutsch von W. v. Rüdiger. 115 S. Leipzig, J. A. Barth 1905. Preis M. 3.60.

Dies ist die deutsche Üersetzung des Buchs, dessen Original bereits (**51**, 758) angezeigt worden ist. Die Übersetzung ist, soweit der Ref. nachgesehen hat, sachgemäss. Im übrigen sei auf den frühern Bericht verwiesen. *W. O.*

Methodisches Lehrbuch der Chemie und Mineralogie für Realgymnasien und Oberrealschulen von W. Levin. II. Teil. Oberstufe. 195 S. Berlin, O. Salle 1905. Preis M. 2.40.

Der Verf. dieses Schulbuchs hat einen ernsthaften Versuch gemacht, die Denkmittel der allgemeinen Chemie in den Schulunterricht einzuführen, und insofern ist das Werk warm zu begrüssen. Für das Gefühl, und zwar nicht nur das wissenschaftliche, sondern auch das pädagogische Gefühl des Berichterstatters ist

indessen noch zu viel von der Form und dem Inhalte des alten, unvollkommenen Chemielehrbuchs, wie es nicht zum Ruhme unserer Wissenschaft mehr als ein halbes Jahrhundert lang vorgeherrscht hat, zurückgeblieben. Vermutlich ist hieran der Verf. viel weniger schuld, als die Erfordernisse der Lehrpläne; seitdem aber von massgebender Stelle aus das Prinzip verlautbart worden ist, die Lehrpläne sollen nur als Anhalt und Rahmen eines Inhalts dienen, den der Lehrer so persönlich wie möglich gestalten mag, wird auch hoffentlich die allzu ängstliche Rücksichtsnahme auf die Tradition, die in diesem Falle wirklich so schlecht wie möglich ist, verschwinden. Als der Berichterstatter vor langer Zeit einmal als Lehrer an einer Art Unterrealschule in seiner Heimat ein neues Fach zu lehren hatte und seinen Direktor befragte, in welchem Umfange und nach welchen Methoden er den Unterricht gestalten sollte, erhielt er die Antwort: Das müssen Sie selbst wissen, dazu sind Sie der Fachlehrer. Die Unterrichtserfolge unserer Mittelschulen liessen sich vermutlich vervielfachen, wenn die einzelnen Lehrer überall in solchem Sinne beschieden würden.

So darf auch diesem Schulbuche gegenüber die Hoffnung ausgesprochen werden, dass es später immer mehr und mehr in gutem Sinne modern wird, nämlich in solchem Sinne, dass die Beschreibung der chemischen Vorgänge, und nicht die der einzelnen Stoffe im Vordergrunde der Darstellung, und daher des Interesses stehen.

W. O.

Lehrbuch der unorganischen Chemie von A. F. Holleman. Dritte, verbesserte Auflage. 436 S. Leipzig, Veit & Co. 1905. Preis M. 10.—.

Die frühern Auflagen dieses vortrefflichen Buchs sind an dieser Stelle eingehend angezeigt worden, so dass es genügt, auf die dauernde Beliebtheit des Werkes hinzuweisen, die sich aus der schnellen Wiederholung der Ausgaben ergibt.

W. O.

Avogadro and Dalton. The Standing in Chemistry of their Hypotheses by A. N. Meldrum with a preface by F. A. Japp. 113 S. Edinburgh, W. F. Clay 1904. Preis 3 sh.

Nach einer völlig sachgemässen Darlegung des hypothetischen Charakters sowohl in Daltons, wie in Avogadros Annahme erörtert der Verf., welche von beiden Hypothesen für die wissenschaftliche Entwicklung der Chemie wichtiger gewesen sei, und kommt zu dem Ergebnis, dass er die Palme der Avogadroschen Hypothese zuschreiben müsse.

Die Entscheidung einer solchen Frage hängt offenbar davon ab, welche Wichtigkeit man den einzelnen Gebieten der Chemie zuschreibt, die durch die Anwendung der genannten Hypothesen Förderung erfahren haben. Hierbei ist noch weiter zu beachten, dass, nachdem man mit Hilfe der Hypothese gewisse Naturgesetze vermutet und sie dann experimentell bestätigt hat, die Bedeutung dieser Naturgesetze doch als etwas anderes angesehen werden muss, als die Bedeutung der entsprechenden Hilfshypothese. So war durch das Richtersche Äquivalenzgesetz die Entdeckung des allgemeinen Gesetzes der Verbindungsgesetze vorbereitet und hätte zweifellos auch gemacht werden können, wenn Dalton seine Hypothese nicht aufgestellt oder bekannt gemacht hätte, wenn auch wohl etwas später. Ebenso ist die Hypothese Avogadros, dass in gleichen Gas-

volumen eine gleiche Anzahl selbständiger Teilchen vorhanden ist, durchaus zu trennen von dem Naturgesetze, dass die in gleichen Gasvolumen enthaltenen Stoffmengen chemisch vergleichbar sind, oder allgemeiner, dass dies für solche Stoffmengen gilt, deren Gas- und osmotische Konstante R den gleichen Wert hat.

Es scheint, dass der Verf. diesen Gesichtspunkt nicht gehörig berücksichtigt hat. So erscheint es denn als ein etwas überflüssiges Unternehmen, die eingangs gestellte Frage aufzustellen und zu beantworten, da es einen objektiven Massstab für die Bedeutung der einen oder andern Ansicht nicht gibt. Im übrigen ist die Schrift klar und mit gutem Urteil geschrieben und gibt Zeugnis davon, mit welchem Eifer und Erfolg der Verf. sich in seine Aufgabe vertieft hat. *W. O.*

Die Grundlagen der Bewegungslehre von einem modernen Standpunkte aus dargestellt von G. Jaumann. 421 S. Leipzig, J. A. Barth 1905. Preis M. 11.—.

Die fortschrittlich gesinnten Physiker und andere Naturforscher sind zur Zeit praktisch einig in der Forderung, dass die klassische Mechanik, nachdem sie ihre Zeit gehabt hat, eine Umgestaltung mit Hilfe der neuerdings gewonnenen Begriffe erfahren muss. Über das Wie der Umgestaltung sind allerdings die Meinungen geteilt; während einige (u. a. der Berichterstatter) die Mechanik als einen Teil der Energetik dargestellt zu sehen wünschen, haben andere abweichende Gesichtspunkte im Auge, wie z. B. Hertz sie auf rein kinetische Begriffe zurückzuführen strebte. Was der Verf. dieser sehr beachtenswerten Studie im Sinne hat, geht am besten aus den folgenden Stellen seiner Vorrede und Einleitung hervor.

„Die Umgestaltung, welche die Theorie des Lichts durch Fresnel und die Theorie der elektromagnetischen Erscheinungen durch Faraday erfahren hat, schuf neue Vorbilder für alle Teile der theoretischen Physik, die Mechanik keineswegs ausgeschlossen. Diese geht, obgleich ihre alte Form unverändert bestehen bleibt, nun zum Teil von Gesichtspunkten aus, die ganz ausserhalb des Gesichtskreises ihrer Begründer liegen, und scheint sich auf diesem Wege einer entscheidenden Wendung zu nähern. Dieses allerdings sehr entfernte Ziel gab der nachfolgenden Darstellung die Richtung.

Die klassische Methode, die Wissenschaft auf eine möglichst kleine Gruppe von Grundexperimenten und einige Grundsätze aufzubauen, erscheint nicht mehr als die beste, ja kaum weiterhin zulässig. In solcher Weise erreicht man zwar die Sicherheit der Deduktion, also die Entwicklung der Wissenschaft in die Breite, schneidet aber ihren Fortschritt ab. Die einigermassen starre und dogmatische Form der heutigen Mechanik ist darauf zurückzuführen, dass Newton dieselbe auf ein sehr spezielles Erscheinungsgebiet, die Bewegungen diskreter starrer Körper in Luft, gegründet hat, was historisch begreiflich ist, aber sich auf die Dauer nicht bewähren dürfte.

Zum mindesten müssen wir uns bemühen, dieses heute noch grundlegende Gebiet in einer tunlichst vorurteilslosen Weise darzustellen. In dieser von E. Mach, Kirchhoff und Helmholtz angebahnten Richtung bleibt noch einiges zu tun übrig. Insbesondere schien es mir geboten, den Machschen Massenbegriff überall streng festzuhalten und auf den Kraftbegriff völlig zu verzichten.

Bei Kirchhoff spielen die Kräfte ihrer Definition nach nur mehr die Rolle von Hilfsvariabeln, werden aber in der herkömmlichen Weise verwendet, um von

der Mechanik diskreter Körper zu der Mechanik kontinuierlich den Raum erfüllender Medien überzugehen.

Die Theorie dieser allgemeinen Bewegungserscheinungen in kontinuierlichen Medien hat eine noch unbegrenzte Entwicklungsfähigkeit. Doch ist es notwendig, ganz ohne vorgefasste Vorstellungen an dieselben heranzutreten, dafür aber sie im Zusammenhange mit allen andern physikalischen Erscheinungen zu betrachten. Hierzu habe ich einen ersten Versuch gemacht und hoffe, dass diese neue Beleuchtung des Gebiets manches Anregende enthält....

Wegen der einseitigen Ausbildung unserer Sinne überschätzen wir auch die theoretische Bedeutung der mechanischen Gesetze. Diese müssen uns tiefer verständlich erscheinen, als alle andern physikalischen Gesetze, weil wir aus biologischen Gründen zu ihnen in einem andern Verhältnisse stehen. Jedes Kind wird mit der Begabung eines Entdeckers der mechanischen Tatsachen geboren. Einige derselben lernt es früher als das gesprochene Wort verstehen. Fast alle andern Erkenntnisse sind aber reines Kulturprodukt. Mit dem Fortschritte der Erkenntnisse der andern Erfahrungsgebiete und der Kunst, dieselben treffsicher zu beschreiben, scheint aber die Mechanik ihren Vorrang immer mehr zu verlieren. Schon jetzt kann man vermuten, dass die neuen Gebiete der Physik, insbesondere die Elektrizitätslehre, mehr zum Verständnis der mechanischen Vorgänge beitragen werden, als die Mechanik je zum Verständnis der übrigen physikalischen Vorgänge beigetragen hat."

Ergänzend sei noch bemerkt, dass das Buch zwar von den Methoden der Vektorrechnung Gebrauch macht, deren Kenntnis aber nicht voraussetzt, da die Methoden von Ort zu Ort im Text entwickelt werden. So ist dies in hohem Masse anregende und originelle Werk auch dem durchschnittlichen Physikochemiker zugänglich. *W. O.*

The Dynamical Theory of Gases by J. H. Jeans. 352 S. Cambridge, at the University Press 1904.

Über seine Gesichtspunkte bei der Bearbeitung des vielbehandelten Gegenstands äussert sich der Verf. in folgender Weise:

„Beim Schreiben des vorliegenden Buches war meine Hauptabsicht, die Theorie der Gase auf einer möglichst exakt mathematischen Grundlage zu entwickeln. Die Notwendigkeit einer sichern Begründung und einer strengen Behandlung ist, wie ich glaube, hinreichend offenkundig. Seit einigen Jahren ist die kinetische Gastheorie von der Mehrheit der Physiker mit einem stets wachsenden Misstrauen und Verdacht betrachtet worden. Die Ursache dieser Stellungnahme liegt zweifellos in der Tatsache, dass viele Ergebnisse der Theorie sich in offenbarem Widerspruch mit der Erfahrung erwiesen haben. Deduktionen, welche irgend eine Beziehung zu physikalischen Tatsachen haben sollen, können offenbar nicht ohne bestimmte physikalische Annahmen abgeleitet werden, und jeder Widerspruch zwischen theoretischen und experimentellen Ergebnissen muss seine Quelle in Unvollkommenheiten der physikalischen Voraussetzungen haben, aus denen die Ergebnisse abgeleitet sind. Leider treten die Annahmen oft in so unmerklicher Gestalt ein, dass es nur schwierig möglich ist, zu erkennen, dass überhaupt eine bestimmte Annahme gemacht worden ist. Hieraus ergibt sich die unbedingte Notwendigkeit einer exakt logischen Behandlung. Ich hoffe, dass einiges von dem

Misstrauen, mit dem gegenwärtig die kinetische Gastheorie behaftet ist, schwinden wird, wenn die Beziehungen zwischen Voraussetzungen und Resultaten genau bezeichnet werden.

Ein Widerspruch zwischen Theorie und Versuch, der mit dem Theorem der Gleichteilung der Energie und der entsprechenden Berechnung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen der Gase verbunden ist, hat eine grössere Wichtigkeit, als alle andern zusammen. Bezüglich dieser besondern Frage habe ich mich bemüht, die Tatsachen hervorzuheben, dass 1. das Theorem der Gleichteilung auf einer besondern Annahme beruht, nämlich, dass zwischen Materie und Äther keine Wechselwirkung besteht; dass 2. wohin wir schauen (im wörtlichsten Sinne dieses Wortes), der Beweis von der Unrichtigkeit dieser Annahme sich uns aufdrängt, da jeder Lichtstrahl, der unser Auge erreicht, ein Beweis gegen die Richtigkeit dieser Annahme ist; und 3. dass, sobald wir diese Annahme aufgeben, Theorie und Versuch so gut übereinstimmen, als man nur wünschen kann.

Der Versuch einer exakten Behandlung des Gegenstands hat leider die Einführung eines erheblichen Betrags von höherer Analysis erforderlich gemacht, indessen habe ich mich bemüht, deren Menge so einzuschränken, als sich mit der Klarheit nur vereinigen liess, in der Hoffnung, soviel als möglich von dem Buche auch dem nicht speziell mathematisch vorgebildeten Leser verständlich zu halten

Auch habe ich grosses Gewicht auf die Berechnung von Zahlenwerten, auf die experimentellen Tatsachen und die physikalische Deutung der betrachteten Erscheinungen gelegt und habe dabei das Ziel verfolgt, dem Gegenstande ein grösseres Leben zu verleihen, als er es haben würde, wenn er ausschliesslich als dynamisches Problem behandelt worden wäre." *W. O.*

Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel. Materialien über die chemischen Eigenschaften des verflüssigten Ammoniakgases, gesammelt von J. Bronn. 252 S. Berlin, J. Springer 1905. Preis geb. M. 6.—.

Der Titel gibt ziemlich genau an, was das Buch enthält. Der Verf. hat mit grossem Fleisse alles gesammelt, was sich bezüglich des flüssigen Ammoniaks in der Literatur ermitteln liess, und diese Materialien systematisch geordnet. Eine eigentliche Bearbeitung derart, dass überflüssig Gewordenes ausgeschieden und das dem heutigen Stande der Wissenschaft Entsprechende allein zurückbehalten wäre, ist nicht vorgenommen worden, so dass das Werk als eine gute Literaturzusammenstellung und Übersicht angesehen werden kann. In solchem Sinne ist es als sehr brauchbar zu bezeichnen, da es sorgfältig gearbeitet worden ist.

W. O.

Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen von A. J. van't Hoff. Erstes Heft. 85 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1905. Preis M. 4.—.

Es liegt hier das erste Heft einer zusammenfassenden Darstellung vor, in welcher der berühmte Forscher die Gesamtheit seiner Arbeiten über den Kristallisationsvorgang und die Gleichgewichte der im Meerwasser enthaltenen Salze zur Darstellung bringt. Das vorliegende erste Heft bezieht sich auf die Chloride und Sulfate von Natrium, Kalium und Magnesium; ein späteres wird sich mit den

Verhältnissen beschäftigen, die durch das Hinzutreten von Calcium und Bor entstehen.

Über die Genesis dieser Arbeiten finden sich höchst interessante Bemerkungen in der Einleitung.

„Als ich 1896 meine Stellung an der Amsterdamer Universität mit derjenigen an der Berliner Akademie der Wissenschaften und der dortigen Universität vertauschte und dadurch fast unbeschränkte Verfügung über meine Zeit erhielt, handelte es sich um Feststellung eines Arbeitsplans. Derselbe ergab sich durch Fortsetzung der Untersuchungen, welche mich in der Amsterdamer Zeit beschäftigten, wo ich mich zuletzt dem Oxydationsmechanismus, der razemischen Spaltung und der Doppelsalzbildung gewidmet hatte.

Zur Verfolgung des Oxydationsproblems zeigten sich alsbald feinere Messungen notwendig, um die elektrischen Begleiterscheinungen fassen zu können, für die sich meine Berliner Einrichtung nicht eignete.

Das Problem der razemischen Spaltung konnte als gelöst betrachtet werden, nachdem die zugrunde liegende Umwandlungserscheinung allseitig verfolgt war.

Das Problem der Doppelsalzbildung führte dagegen bei der Anwendung auf die Salzlagerbildung zu einer umfassenden Arbeit, die wahrscheinlich erst in zwei Jahren zum Abschluss gelangen wird und also zehn Jahre beanspruchen sollte. Die erste Hälfte dieser Arbeit, welche an sich ein Ganzes bildet, liegt nunmehr vor.“

Es besteht kein Zweifel, dass inzwischen das Buch in den Händen der meisten Jünger unserer Wissenschaft sich befindet. Daher genügt dieser kurze Bericht.

W. O.

Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse von J. Lewkowitsch. Zwei Bände, 458 u. 767 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1905. Preis M. 22.—.

Dies ist ein Buch, welches man rückhaltlos empfehlen kann. Nicht in dem Sinne, als wäre alles unverbesserlich, was man darin findet, wohl aber in dem Sinne, dass alles, was man darin findet, das Ergebnis eingehender Sachkenntnis und langjähriger Beschäftigung mit dem Gegenstande ist.

Der erste Band bringt die analytischen Methoden zur Bestimmung der verschiedenen Charakteristiken der Fettstoffe, der zweite enthält die Beschreibung der Handelsprodukte und ihre Technologie. Jener enthält die Kapitel: Systematik, physikalische und chemische Eigenschaften der Fette, Öle und Wachse, Verseifung der Fette und Wachse, Bestandteile derselben, Darstellung der Fette für die Untersuchung; Vorproben; physikalische Methoden; chemische Untersuchungsmethoden; quantitative Untersuchung; Untersuchung der Fettsäuren; Untersuchung des Unverseifbaren; Nachweis und qualitative Bestimmung des Harzes; Anwendung der Methoden auf die systematische Untersuchung; streng wissenschaftliche Methoden. Im zweiten Bande werden behandelt: Technische Darstellung der Öle, Fette und Wachse, Beschreibung der natürlichen Öle, Fette und Wachse, Methoden ihrer Darstellung und Prüfung. Nachweis von Verfälschungen; Technologie der Öle, Fette und Wachse und technische Untersuchung ihrer industriellen Produkte; Technologie und Abfallfette.

Der Berichterstatter kann hinzufügen, dass er gelegentlich eigener Arbeiten,

für welche eine eingehende Kenntnis der trocknenden Öle erforderlich war, aus diesem Werke zweckmässige und ausreichende Belehrung erhalten hat; so darf das Vertrauen ausgesprochen werden, dass der Techniker ebenso wie der Lehrer darin reichliche Förderung und Anregung finden wird. *W. O.*

Jahrbuch der Elektrochemie und angewandten physikalischen Chemie, begründet und bis 1901 herausgegeben von W. Nernst und W. Borchers. Berichte über die Fortschritte des Jahres 1903, unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen herausgegeben von H. Danneel. 10. Jahrgang. 930 S. Halle a./S., W. Knapp 1905. Preis M. 26.—.

Ebenso wie sich die Deutsche Elektrochemische Gesellschaft seit einigen Jahren in die Deutsche Bunsengesellschaft verwandelt und damit ihr Arbeitsgebiet auf alle Teile der allgemeinen und physikalischen Chemie ausgedehnt hat, so ist nun auch der Jahresbericht der Elektrochemie in den der angewandten physikalischen Chemie übergegangen. Will man aus den Erscheinungen bei der Bunsengesellschaft einen Schluss auf die beim Jahresbericht zu erwartenden ziehen, so darf man diesem eine gute Zukunft voraussagen, denn bei der Bunsengesellschaft hat sich die erwähnte Umwandlung als ebenso erfolgreich nach aussen erwiesen, wie sie innerlich notwendig war. Fast täglich kann man an irgend einer Stelle eine neue Anwendung der auf rein wissenschaftlichem Boden gewonnenen Denk- und Arbeitsmittel der allgemeinen Chemie in der Technik (einschliesslich der medizinischen) beobachten, und von allen Seiten kommen aus der Praxis der Wissenschaft neue Probleme zu; es sei beispielsweise nur an die schnell aufblühende Kolloidchemie hingewiesen.

Der vorliegende Jahrgang enthält einen wissenschaftlichen Teil von 536 Seiten, während die „angewandte Elektrochemie" den Rest bildet. Es wird sich voraussichtlich sehr bald erforderlich machen, auch im zweiten Teil eine Sonderung der Materie nach verschiedenen Gebieten eintreten zu lassen, denn Kontaktschwefelsäure und Katatypie, die vorhanden sind, lassen sich unter dem genannten Haupttitel weder vermuten, noch finden.

Endlich ein ästhetisches Bedenken. Dass in den Referaten, selbst im laufenden Text, ausgiebig Abkürzungen verwendet werden, sind wir von früher gewöhnt, und müssen wir im Interesse der Raumersparnis willkommen heissen. Aber in der Vorrede dürften sie doch entbehrt werden können, da sie dort sicher keine belangreiche Verminderung des Umfangs, wohl aber eine unbeabsichtigte komische Reaktion bewirken. *W. O.*

Die Kegelschnitte und ihr Zusammenhang durch die Kontinuität der Weitenbehaftungen mit einer Einführung in die Lehre von den Weitenbehaftungen von K. Geissler. 201 S. Jena, H. W. Schmidt 1905. Preis M. 5.—.

Der Verf. findet in dem Begriffe der Weitenbehaftung eine Lösung der Schwierigkeiten, die in der theoretischen Behandlung des Unendlichen, sowohl nach der wachsenden, wie nach der auf Null abnehmenden Seite liegen, und führt die Anwendung dieses Begriffs an dem klassischen Beispiele der Kegelschnitte durch. *W. O.*

Mischkristalle in Systemen dreier Stoffe. III.

Von

F. A. H. Schreinemakers.

(Mit 23 Figuren im Text.)

Einleitung.

In den beiden vorigen Abhandlungen[1]) habe ich die Gleichgewichte besprochen, welche in Systemen dreier Stoffe auftreten können, wenn zwei dieser Stoffe miteinander Mischkristalle bilden.

Wir wollen jetzt den Fall in Betracht ziehen, dass ternäre Mischkristalle auftreten, da dieser Fall theoretisch wohl der allgemeinste ist. Man kann ja wohl annehmen, dass aus einer Lösung oder Schmelze einiger Stoffe sich nicht ein reiner Stoff ausscheiden wird, sondern Mischkristalle. So wird sich aus den ternären Schmelzen z. B. nicht der Stoff A absetzen, sondern der Mischkristall AB_xC_y, worin x und y von der Zusammensetzung der Schmelze abhängen. Es kann hierbei x und y natürlich immer so klein bleiben, und infolgedessen die Lücke in der Reihe der Mischkristalle dann so gross, dass experimentell sich nur der reine Stoff A abgesetzt hat, und x und y nur noch theoretischen Wert haben.

Stellt man sich auf diesen Standpunkt, so kann natürlich der Fall, dass nur in einem der drei binären Systeme Mischkristalle auftreten, theoretisch nicht vorkommen, in Praxis natürlich wohl, und darum habe ich in den beiden vorigen Abhandlungen diesen Fall dann auch näher untersucht. Experimentell kann man sich natürlich auch noch den Fall denken, dass nur in zwei der drei binären Systeme Mischkristalle auftreten, z. B. dass A mit B und mit C Mischkristalle bildet, jedoch B mit C nicht, und dass auch keine ternären Mischkristalle möglich sind. Ich werde diesen Fall jedoch jetzt nicht in Betracht ziehen, da er als ein spezieller Fall des allgemeinern, nämlich, dass ternäre Mischkristalle auftreten, zu betrachten ist und auch hieraus abgeleitet werden kann.

---

[1]) Diese Zeitschr. **50**, 169 (1905).

Wir müssen in unsern folgenden Ableitungen jetzt zwei Flächen in Betracht ziehen. Die eine ist die ζ-Fläche der Flüssigkeiten, die andere die ζ-Fläche der Mischkristalle, welche ich als ζ_l- und ζ_m-Fläche unterscheiden werde; solange bei den Flüssigkeiten keine Trennung in zwei Schichten auftreten kann, ist die ζ_l-Fläche immer in jedem Punkt nach unten konvex-konvex; im folgenden werden wir dieses dann auch annehmen.

Aus den ternären Schmelzen werden sich Mischkristalle der Zusammensetzung $A_x B_y C_{1-x-y}$ absetzen, und es sind hierbei zwei Möglichkeiten zu unterscheiden. Es kann nämlich vorkommen, dass x und y alle möglichen Werte zwischen 0 und 1 erhalten können. Es kann jedoch auch der Fall eintreten, dass nur beschränkte Mischung zwischen A, B und C stattfinden kann, so dass x und y nicht alle Werte zwischen 0 und 1 erhalten können. Wenn Mischkristallbildung in jedem Verhältnis möglich ist, so ist die ζ_m-Fläche natürlich in jedem Punkt nach unten konvex-konvex; wenn jedoch beschränkte Mischung stattfindet, wenn also eine Lücke auftritt, so wird, wie wir weiter sehen werden, in der ζ_m-Fläche eine Falte auftreten.

Wir müssen jetzt die Lage der beiden ζ-Flächen miteinander vergleichen. Wenn wir in einem Punkt des Dreiecks ein Lot errichten, so gibt der Schnittpunkt mit der ζ_l-Fläche den Wert der ζ-Funktion an für eine Flüssigkeit der Zusammensetzung, z. B. $A_x B_y C_{1-x-y}$; der Schnittpunkt mit der ζ_m-Fläche gibt den Wert an für Mischkristalle der gleichen Zusammensetzung $A_x B_y C_{1-x-y}$. Wenn wir diese Werte ζ_l und ζ_m nennen und die Entropien η_l und η_m, so hat man:

$$\frac{\partial \zeta_l}{\partial T} = -\eta_l \quad \text{und} \quad \frac{\partial \zeta_m}{\partial T} = -\eta_m. \tag{1}$$

Nun ist im allgemeinen η_l grösser als η_m, denn man darf wohl annehmen, dass man Wärme zuführen muss, wenn man auf reversibeln Weg die Mischkristalle $A_x B_y C_{1-x-y}$ in Flüssigkeit derselben Zusammensetzung überführen will. Es können natürlich im allgemeinen diese Mischkristalle nicht mit dieser Flüssigkeit im Gleichgewicht sein; wir kommen hierauf im folgenden noch zurück.

Aus den Gleichungen (1) folgt, dass bei Temperaturerhöhung die beiden Flächen sich nach unten bewegen, die ζ_l-Fläche jedoch schneller als die ζ_m-Fläche. Bei höhern Temperaturen hat die ζ_l-Fläche also die niedrigste Lage, so dass alle Mischungen geschmolzen sind; bei niedrigern Temperaturen wird die ζ_m-Fläche jedoch die niedrigste Lage haben, so dass alle Mischungen nur in festem Zustande, nämlich als Mischkristalle auftreten können.

Bei den ternären Mischkristallen werden wir drei Fälle zu unterscheiden haben:

I. Die drei Stoffe sind in allen Verhältnissen mischbar.

II. Die drei Stoffe sind nicht in allen Verhältnissen mischbar; es besteht eine Lücke.

III. Es können Mischkristalle zweierlei Kristallarten auftreten.

Ternäre Mischkristalle.

I. Die drei Stoffe sind in allen Verhältnissen mischbar.

Es wird in diesem Fall die ζ_m-Fläche in jedem Punkt nach unten konvex-konvex sein, so dass sie in allen Hinsichten mit der ζ_l-Fläche vergleichbar ist. Man kann jetzt sehr viele Fälle unterscheiden, und wir werden die Einteilung gründen auf den Typen der drei binären Systeme. Wie wir früher gesehen haben, kann man bei den binären Systemen, welche zu einer kontinuierlichen Reihe Mischkristalle derselben Art erstarren, drei Typen unterscheiden, nämlich:

Typus 1. Die Erstarrungspunkte aller Mischungen liegen zwischen den Erstarrungspunkten der beiden Komponenten.

Typus 2. Die kontinuierliche Erstarrungskurve weist ein Maximum auf.

Typus 3. Die kontinuierliche Erstarrungskurve weist ein Minimum auf.

Wie man leicht einsieht, können viele Kombinationen dieser Typen auftreten; es können z. B. die drei ternären Systeme dem Typus 1 angehören; ich nenne diesen Fall dann Typus 1.1.1; oder aber, das eine der binären Systeme gehört dem Typus 1 an, das zweite dem Typus 2 und das dritte dem Typus 3; ich werde diesen Fall Typus 1.2.3 nennen.

Man wird also die folgenden Fälle zu unterscheiden haben:

Typus 1.1.1; Typus 1.1.2; Typus 1.1.3; Typus 1.2.2; Typus 1.2.3; Typus 1.3.3; Typus 2.2.2; Typus 2.2.3; Typus 2.3.3; Typus 3.3.3.

Wir werden diese verschiedenen Typen jetzt betrachten und einige derselben etwas genauer studieren.

In einer vorigen Arbeit habe ich schon darauf hingewiesen, dass in der Ableitung dieser Gleichgewichte und den schon früher betrachteten der Flüssigkeiten, welche mit Dampf im Gleichgewicht sein können, kein wesentlicher Unterschied besteht. Man wird dann auch sehen, dass die Figuren, welche im folgenden abgeleitet werden, ganz mit denen übereinstimmen, welche für die Dampfdrucke schon früher abgeleitet worden sind.

Ich habe damals jedoch die Gleichgewichte mit Dampf ganz im allgemeinen betrachtet und nur einige Diagramme abgeleitet, ohne dabei eine Einteilung in Typen zugrunde zu legen. Will man auch für diese Gleichgewichte eine Einteilung in Typen, so würde man für die binären Systeme die folgenden annehmen können, welche mit den vorigen völlig übereinstimmen, nämlich:

Typus 1. Die Siedepunkte aller Gemische liegen zwischen den Siedepunkten der beiden Komponenten.

Typus 2. Die kontinuierliche Siedepunktskurve weist ein Maximum auf.

Typus 3. Die kontinuierliche Siedepunktskurve weist ein Minimum auf.

Für die ternären Systeme gelten dann wieder die Typenkombinationen, wie sie eben für die ternären Mischkristalle angegeben wurden. Die vorigen Typen 1, 2 und 3 gelten natürlich nur für den Fall, dass man den Druck konstant hält. Wenn man jedoch die Temperatur konstant hält, so hat man den Dampfdruck als veränderlich zu betrachten. Für Typus 1 gilt dann: Die Dampfdrucke aller Mischungen liegen zwischen den Dampfdrucken der beiden Komponenten. Auch in den Typen 2 und 3 muss man dann natürlich „Siedepunkte" durch „Dampfdrucke" ersetzen.

Die folgenden Figg. 1, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 und 22 wird man also auf verschiedene Weise deuten können.

Erstens nämlich stellen diese Figuren, wie sie hier abgeleitet werden, die Gleichgewichte zwischen ternären Mischkristallen und ihren Schmelzen dar. Die Pfeilchen auf der Seite der Dreiecke geben dann die Richtung der steigenden Erstarrungstemperaturen an.

Zweitens kann man annehmen, dass diese Figuren bei konstantem Druck die Gleichgewichte zwischen ternären Flüssigkeiten und ihren Dämpfen darstellen. Die Pfeilchen geben dann die Richtung an, in welcher die Siedepunkte zunehmen.

Drittens können die Figuren die Gleichgewichte zwischen Flüssigkeiten und Dämpfen bei konstanter Temperatur darstellen, so dass die Pfeilchen dann die Richtung angeben, in welcher die Dampfdrucke zunehmen.

Obgleich ich mich im folgenden nur allein mit den Mischkristallen beschäftigen werde, kann der Leser es auch als eine Erweiterung meiner frühern Arbeiten über Dampfdrucke betrachten.

In seinem Lehrbuch über: „Allgemeine Chemie" (II^2, 1005) hat W. Ostwald auch schon meine Arbeiten über Dampfdrucke ternärer Gemische in dieser Hinsicht ergänzt und erweitert.

Typus 1.1.1.

Wir gehen also von der Voraussetzung aus, dass in jedem der drei binären Systeme die Erstarrungspunkte aller Mischungen zwischen denen der Komponente liegen. Wenn wir von einer sehr niedrigen Temperatur ausgehen, so liegt die ζ_m-Fläche ganz unterhalb der ζ_l-Fläche, so dass nur Mischungen in festem Zustande, also Mischkristalle, möglich sind. Erhöht man die Temperatur, so rücken beide Flächen nach unten; da die ζ_l-Fläche sich jedoch schneller bewegt als die andere, so werden bei einer gewissen Temperatur die beiden Flächen einander schneiden.

In Fig. 1 habe ich angenommen, dass die erste Berührung in dem Punkt C stattfindet; bei etwas höherer Temperatur tritt also eine Schnittkurve auf, welche einerseits auf AC und anderseits auf BC endet. Die Projektion dieser Kurve ist in Fig. 1 nicht gezeichnet; man muss sich diese zwischen den Kurven ab und cd denken. Man kann jetzt Doppelberührungsebenen anbringen, welche die ζ_l- und ζ_m-Fläche berühren; bei der Bewegung dieser Doppelberührungsebene entstehen zwei Kurven, von welchen die eine auf der ζ_l-Fläche, die andere auf der ζ_m-Fläche liegt. Die Projektionen dieser Kurven sind in der Figur durch ab und cd angegeben. Da nach der Seite des Punktes C die ζ_l-Fläche die niedrigste Lage hat, so folgt daraus, dass ab die Projektion der Kurve ist, welche auf der ζ_l - Fläche liegt; cd diejenige der Kurve auf der ζ_m-Fläche. Die Ebene des Dreiecks ist jetzt in drei Teile geteilt (man muss sich nämlich die andern Kurven, welche in Fig. 1 gezeichnet sind, fortdenken). Oberhalb des Teils Cab hat die ζ_l-Fläche die niedrigste Lage; die Punkte dieses Teils geben also Flüssigkeiten an. Oberhalb des Teils $AcdB$ hat die ζ_m-Fläche die niedrigste Lage; die Punkte dieses Teils geben also Mischkristalle an. Oberhalb des Teils $acdb$ ist es jedoch ganz anders; dieser Teil ist ja durch die Bewegung der Doppelberührungsebene entstanden, welche eine Regelfläche erzeugt hat. Im folgenden nenne ich diese die Regelfläche LM, da sie die ζ_l- und die ζ_m-Fläche berührt. Oberhalb des Teils $abcd$ hat nun diese Regelfläche die niedrigste Lage, so dass Punkte innerhalb dieses Teils Komplexe von Flüssigkeit und Mischkristallen darstellen. Es sind weiter in diesem Teil einige Linien gezeichnet, welche jede einen Punkt der

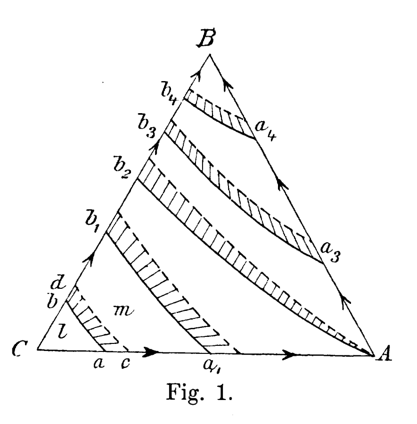


Fig. 1.

Kurve ab mit einem der Kurve cd verbinden. Diese Linien sind die Projektionen der Erzeugungslinien der Regelfläche LM; ich werde sie im folgenden „Konjugationslinien" nennen. Jeder Mischkristall der Kurve cd kann also mit einer bestimmten Flüssigkeit der Kurve ab im Gleichgewicht sein; die beiden Phasen, welche im Gleichgewicht sind, werden nämlich durch die Konjugationslinie verbunden.

Da Kurve ab die Zusammensetzungen der Flüssigkeiten angibt, welche alle bei derselben Temperatur mit Mischkristallen im Gleichgewicht sein können, werde ich diese die: Flüssigkeitsisotherme nennen; die Kurve cd nenne ich dann die Mischkristallisotherme.

Man kann diesen beiden Kurven jedoch auch noch andere Namen geben. Wenn man sich nämlich von einem der homogenen Felder aus nach den heterogenen bewegt, so durchschneidet man eine dieser Kurven. Geht man z. B. von dem Flüssigkeitsfeld Cab aus, so durchschneidet man Kurve ab. Solange man in dem Feld Cab ist, sind alle Mischungen flüssig; auf Kurve ab fängt jedoch die Erstarrung an, so dass man diese Kurve auch Erstarrungsisotherme nennen kann. Aus ähnlichen Gründen kann man cd die Schmelzisotherme nennen.

Wir werden also die folgenden Namen beibehalten:

für Kurve ab: die Flüssigkeits- oder Erstarrungsisotherme,
für Kurve cd: die Mischkristall- oder Schmelzisotherme.

Bei der betrachteten Temperatur haben wir also folgendes:

1. Innerhalb des Teils Cab sind alle Mischungen flüssig.
2. Innerhalb des Teils $ABcd$ sind alle Mischungen Mischkristalle.
3. Innerhalb des heterogenen Bandes $abcd$ hat man Komplexe von Flüssigkeiten und Mischkristallen; mit jeder Flüssigkeit der Kurve ab kann ein bestimmter Mischkristall der Kurve cd im Gleichgewicht sein.

Bei Temperaturerhöhung entfernt sich das heterogene Band $abcd$ immer weiter von C; das Flüssigkeitsfeld wird also grösser und das Feld der Mischkristalle kleiner; bei einer bestimmten Temperatur wird die Flüssigkeitsisotherme, z. B. durch $a_1 b_1$, angegeben. Die hierzu gehörende punktierte Kurve ist die Mischkristallisotherme. Im folgenden werde ich diese letzte Kurve immer punktieren, so dass man beide sofort voneinander unterscheiden kann. Bei der Schmelztemperatur des reinen Stoffs A entsteht das heterogene Band Ab_2; die beiden Grenzkurven dieses Bandes gehen durch Punkt A. Man sieht also, dass es bei der Schmelztemperatur des Stoffs A noch eine ganze Reihe Mischkristalle gibt, welche bei Temperaturerhöhung zu schmelzen anfangen, nämlich diejenigen der Mischkristall- oder Schmelzisothermen, und ebenso

eine ganze Reihe von Flüssigkeiten, welche anfangen zu erstarren. Bei noch höhern Temperaturen erhält das heterogene Band die Lagen $a_3 b_3$, $a_4 b_4$ usw. und verschwindet bei der Schmelztemperatur des Stoffs B in dem Punkt B; oberhalb dieser Temperatur sind alle Mischungen also nur noch als Flüssigkeiten möglich.

Bei der Ableitung der Fig. 1 haben wir vorausgesetzt, dass C den niedrigsten und B den höchsten Schmelzpunkt hat; die Pfeilchen auf den Seiten des Dreiecks geben dann auch die Richtungen an, in denen die Temperatur zunimmt. Unterhalb der Schmelztemperatur des Stoffs C sind nur feste Mischungen möglich; oberhalb der Schmelztemperatur des Stoffs B nur flüssige. Zwischen diesen beiden Temperaturen hat man Flüssigkeiten und Mischkristalle, und ein bestimmter Teil dieser Flüssigkeiten kann mit einem bestimmten Teil der Mischkristalle im Gleichgewicht sein.

Die Fig. 1, welche wir hier abgeleitet haben, stimmt ganz überein mit derjenigen, welche ich für die Gleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Dampf gefunden habe, und welche man in meiner Abhandlung[1]) finden kann.

Wir werden jetzt die Differentialgleichungen der Schmelz- und Erstarrungsisothermen ableiten. Wir setzen die Zusammensetzung der Flüssigkeit gleich:

$$x \text{ Mole } A,\ y \text{ Mole } B \text{ und } (1-x-y) \text{ Mole } C,$$

und diejenige der Mischkristalle, welche mit dieser Flüssigkeit im Gleichgewicht sein können:

$$x_1 \text{ Mole } A,\ y_1 \text{ Mole } B \text{ und } (1-x_1-y_1) \text{ Mole } C.$$

Wir nennen das thermodynamische Potential und die Entropie einer Menge der Flüssigkeit, welche im ganzen ein Mol enthält: ζ und η, und diejenige des Mischkristalls: ζ_1 und η_1. Wir finden dann für die Gleichgewichtsbedingungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \zeta}{\partial x} = \frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1}, \qquad \frac{\partial \zeta}{\partial y} = \frac{\partial \zeta_1}{\partial y_1}, \\ \zeta - x\frac{\partial \zeta}{\partial x} - y\frac{\partial \zeta}{\partial y} = \zeta_1 - x_1\frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} - y_1\frac{\partial \zeta_1}{\partial y_1}. \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

Wir setzen weiter:

$$r = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2},\ r_1 = \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1^2},\ s = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y},\ s_1 = \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1 \partial y_1},$$
$$t = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2},\quad t_1 = \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial y_1^2}.$$

[1]) Diese Zeitschr. **36**, 269 (1901).

Man kann jetzt aus den vorigen Gleichungen ableiten:

$$[r(x-x_1)+s(y-y_1)]\,dx+[s(x-x_1)+t(y-y_1)]\,dy=\eta_{0\cdot 1}\,dT, \quad (2)$$

$$[r_1(x_1-x)+s_1(y_1-y)]\,dx_1+[s_1(x_1-x)+t_1(y_1-y)]\,dy_1=\eta_{1\cdot 0}\,dT. \quad (3)$$

worin:
$$\eta_{0\cdot 1}=\eta_1-\eta+(x-x_1)\frac{\partial\eta}{\partial x}+(y-y_1)\frac{\partial\eta}{\partial y}$$

und:
$$\eta_{1\cdot 0}=\eta-\eta_1+(x_1-x)\frac{\partial\eta_1}{\partial x_1}+(y_1-y)\frac{\partial\eta_1}{\partial y_1}.$$

Wenn man aus (2) die Differentialgleichung der Flüssigkeits- oder Erstarrungsisotherme ableiten will, so muss man $dT=0$ setzen; man erhält dann:

$$[r(x-x_1)+s(y-y_1)]\,dx+[s(x-x_1)+t(y-y_1)]\,dy=0. \quad (4)$$

Hieraus folgt also $\frac{dy}{dx}$, nämlich die Richtung der Tangente in jedem Punkt der Erstarrungskurve. Für die Differentialgleichung der Schmelzisotherme erhält man natürlich:

$$[r_1(x_1-x)+s_1(y_1-y)]\,dx_1+[s_1(x_1-x)+t_1(y_1-y)]\,dy_1=0, \quad (5)$$

so dass auch in jedem Punkt dieser Isotherme die Richtung der Tangente bekannt ist.

Wir müssen jetzt die Erstarrung eines ternären Gemisches betrachten. Wir haben in der ersten Abhandlung[1]) zweierlei Erstarrungsarten unterschieden, nämlich:

1. die Erstarrung erster Art, wenn die Umwandlungsgeschwindigkeit der abgesetzten Mischkristalle unendlich klein ist. In jedem Augenblick der Erstarrung setzen sich also Mischkristalle ab, mit der Schmelze im Gleichgewicht. Nach der Ausscheidung ändern sie doch ihre Zusammensetzung nicht mehr, so dass die feste Phase aus einem Konglomerat von Mischkristallen verschiedener Zusammensetzung besteht.

2. Die Erstarrung zweiter Art, wenn die Umwandlungsgeschwindigkeit der abgesetzten Mischkristalle sehr gross ist, so dass auch die schon abgesetzten Mischkristalle sich ohne Verzögerung umwandeln in andere, welche mit der Schmelze im Gleichgewicht sind. Die feste Phase besteht also aus nur einer Art Mischkristalle.

Diese zwei Typen sind natürlich nur als Grenzfälle zu betrachten, da eine Erstarrung wohl niemals ganz nach einem dieser Typen verlaufen wird. Bei rascher Abkühlung wird sich die Erstarrung wohl einer der ersten Art nähern, da die abgesetzten Mischkristalle dann

---

[1]) Loc. cit. 189.

keine Zeit zur Umwandlung haben. Wenn man die Schmelze jedoch sehr langsam abkühlt und die entstandenen Mischkristalle fortwährend als feines Pulver mit der Schmelze schüttelt, so wird die Erstarrung sich einer der zweiten Art nähern.

Wir werden erst die Erstarrung erster Art betrachten. Wenn es möglich wäre, die sich sukzessiv ausscheidenden Mischkristalle aus der Schmelze zu entfernen, so würde eine Erstarrung dieser Art auftreten. Diese Erstarrung ist dann zu vergleichen mit der Destillation, wobei man den in jedem Augenblick sich bildenden Dampf fortwährend abführt. In frühern Abhandlungen[1]) über „Dampfdrucke ternärer Gemische“ habe ich die Destillation ausführlich besprochen, so dass ich mich jetzt auf die Hauptsache beschränken werde und für weitere Betrachtungen auf diese Abhandlungen verweise.

Es sei ein ternäres Gemisch durch r gegeben (Fig. 2). Bei einer Temperatur zwischen den Erstarrungspunkten von B und C tritt ein heterogenes Band auf. Da in Fig. 1 die Pfeilchen die Richtung nach höhern Temperaturen angeben, so sieht man, dass bei Temperaturerniedrigung dieses Band sich von B aus nach C bewegt. Anfangs liegt in Fig. 2 der Punkt r also noch in dem Flüssigkeitsfeld; r ist also noch ganz flüssig. Bei weiterer Abkühlung kommt jedoch ein Augenblick, dass die Erstarrungsisotherme des Bandes $a\,a_1$ durch r geht: bei dieser Temperatur fängt dann die Erstarrung an. Die Flüssigkeit ändert jetzt ihre Zusammensetzung in bestimmter Richtung und durchläuft die Erstarrungskurve $r\,t\,C$, wobei die Temperatur immer abnimmt. Wenn die erstarrende Flüssigkeit z. B. in t angekommen ist, so haben die Mischkristalle, welche sich ausscheiden, die Zusammensetzung t_1. Die Gerade $t\,t_1$ ist ja eine der Konjugationslinien des Bandes $b\,b_1$. Wenn man den Verlauf der Erstarrungskurven näher untersucht, wie ich es früher für die Destillationskurven getan habe, so findet man auch hier, dass die Tangente an einem Punkt der Erstarrungskurve die Konjugationsgerade ist, welche durch diesen Punkt geht, also die Gerade, welche die Flüssigkeit mit den Mischkristallen, mit denen sie im Gleichgewicht sein kann,

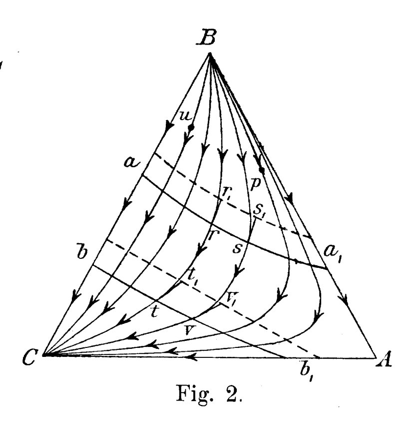


Fig. 2.

[1]) Diese Zeitschr. **36,** 413 (1901).

verbindet. Es müssen also die Geraden rr_1 und tt_1 in r und t die Kurve $BrtC$ berühren.

Nehmen wir jetzt eine andere ternäre Schmelze s; diese wird natürlich bei derselben Temperatur wie die Schmelze r zu erstarren beginnen. Sie wird jedoch eine ganz andere Kurve durchlaufen, nämlich svC, welche die erste Kurve rtC nicht schneiden kann.

Es ist jetzt leicht einzusehen, dass die Erstarrungskurven ein Büschel bilden müssen, welches vom Punkt B nach C ausstrahlt. Jede Flüssigkeit folgt bei ihrer Erstarrung einer Erstarrungskurve dieses Büschels, nämlich derjenigen, auf welcher sie sich befindet. So wird die Flüssigkeit u die Kurve uC durchlaufen; r durchläuft die Kurve rtC, s Kurve svC und p die Kurve pC.

Das Büschel der Erstarrungskurven wird begrenzt durch die Seiten des Dreiecks, welche Erstarrungswege für die binären Gemische sind. So wird ein binäres Gemisch BC die Seite BC durchlaufen von B aus nach C; ein binäres Gemisch AB erstarrt von B aus nach A, und ein binäres Gemisch AC wird seine Zusammensetzung von A nach C verschieben.

Aus dem Vorigen folgt also, dass die Temperatur, bei der die Erstarrung anfängt, von der Zusammensetzung der Schmelze abhängt; Schmelzen, welche auf derselben Erstarrungsisotherme liegen, fangen auch bei derselben Temperatur an zu erstarren.

Ich werde jetzt noch die Differentialgleichung der Erstarrungskurven ableiten. Da wir angenommen haben, dass in jedem Augenblick die Schmelze im Gleichgewicht ist mit den sich absetzenden Mischkristallen, so hat man (nach 2):

$$[r(x-x_1)+s(y-y_1)]\,dx+[s(x-x_1)+t(y-y_1)]\,dy=\eta_{0\cdot 1}\,dT. \quad (6)$$

Die Zusammensetzung der Flüssigkeit ist:

$$x \text{ Mole } A,\ y \text{ Mole } B \text{ und } 1-x-y \text{ Mole } C;$$

und wir nehmen an, dass wir bei der Temperatur T n-mal diese Menge haben. Bei der Temperatur $T+dT$ wird die Zusammensetzung der Schmelze $x+dx$ Mole A, $y+dy$ Mole B und $1-x-y-dx-dy$ Mole C sein, und man wird im ganzen $n+dn$-mal diese Menge haben. Die abgesetzten Mischkristalle bestehen also aus dn-Mengen mit der Zusammensetzung:

$$\frac{ndx+xdn}{dn} \text{ Mole } A,\qquad \frac{ndy+ydn}{dn} \text{ Mole } B,$$

$$1-\frac{ndx+xdn+ndy+ydn}{dn} \text{ Mole } C.$$



Man hat also:

$$x_1 = \frac{n\,dx + x\,dn}{dn}, \qquad y_1 = \frac{n\,dy + y\,dn}{dn},$$

oder: $$(x_1 - x)\,dn = n\,dx \quad \text{und} \quad (y_1 - y)\,dn = n\,dy. \tag{7}$$

Durch Division erhält man aus diesen Gleichungen:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{y_1 - y}{x_1 - x}, \tag{8}$$

was bedeutet, dass die Tangente in einem Punkt der Erstarrungskurve die Konjugationslinie ist. Substituiert man in (6) die Werte von dx und dy aus (7), so erhält man:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{-n\,\eta_{0\cdot 1}}{r(x_1 - x)^2 + 2s(x_1 - x)(y_1 - y) + t(y_1 - y)^2}. \tag{9}$$

Der Nenner von (9) ist immer positiv, solange nämlich $rt - s^2 > 0$, und dieses ist immer der Fall, wenn in den flüssigen Mischungen keine Trennung in zwei Schichten auftritt.

Der Zähler ist auch positiv, denn:

$$-\eta_{0\cdot 1} = \eta + (x_1 - x)\frac{\partial \eta}{\partial x} + (y_1 - y)\frac{\partial \eta}{\partial y} - \eta_1$$

ist die Entropiezunahme, wenn sich aus einer sehr grossen Menge der Mischkristalle die Menge Eins der Flüssigkeit bildet.

Es ist $\frac{dn}{dT}$ also positiv, so dass bei Temperaturabnahme (T negativ) auch n, nämlich die Menge der Flüssigkeit kleiner wird.

Substituiert man den Wert von dy aus (8) in (6), so erhält man eine Gleichung, worin dx und dT auftreten; auf ähnliche Weise kann man eine erhalten mit dy und dT.

Wir werden jetzt die Erstarrung zweiter Art betrachten, so dass wir voraussetzen, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit der abgesetzten Mischkristalle sehr gross ist. Diese haben dann eine solche Zusammensetzung, dass sie mit der Schmelze im Gleichgewicht sind. Wir nehmen an, dass Punkt r in Fig. 3 die Zusammensetzung einer Flüssigkeit angibt; die Seiten des Dreiecks dieser Figur sind fortgelassen. Solange r in dem Flüssigkeitsfeld liegt, bleibt das Gemisch flüssig; bei Temperaturerniedrigung nähert das heterogene Band sich diesem Punkt, und bei einer bestimmten Temperatur geht die Erstarrungsisotherme durch den Punkt r. Diese Kurve ist in Fig. 3 durch 1 angegeben und ebenso die hierzu gehörende Schmelzisotherme, welche punktiert ist. Die Gerade rr_1 ist eine Konjugationslinie, so dass die Flüssigkeit r mit den

Mischkristallen r_1 im Gleichgewicht sein kann. Bei dieser Temperatur gibt es jedoch noch keine Mischkristalle, denn die Erstarrung fängt erst jetzt an. Erst wenn die Temperatur noch ein wenig erniedrigt ist, kommt der Punkt r innerhalb des Bandes zu liegen, und es treten Mischkristalle auf. Wenn von den beiden Kurven 2 die eine die Erstarrungs- und die andere wieder die Schmelzisotherme ist und $s s_1$ die durch r gehende Konjugationsgerade, so wird s die Zusammensetzung der Schmelze und s_1 diejenige der Mischkristalle angeben. Die Erstarrung endet, wenn die Schmelzisotherme durch den Punkt r geht; in der Figur ist dieses der Fall mit der punktierten Kurve 3, während die andere Kurve 3 die hierzu gehörende Erstarrungsisotherme ist und rt eine Konjugationsgerade. Aus dem bisher Gesagten folgt also, dass bei dieser Erstarrung die Schmelze die Kurve rst durchläuft und die Mischkristalle die Kurve $r_1 s_1 r$, und dass die Pfeilchen die Richtung angeben, in der Schmelze und Mischkristalle ihre Zusammensetzung ändern. Wenn die Schmelze eine bestimmte Zusammensetzung hat, z. B. s, dann müssen die Mischkristalle auch eine bestimmte Zusammensetzung haben, nämlich s_1, und im allgemeinen liegen die Verhältnisse so, dass die Gerade, welche Flüssigkeit und Mischkristalle vereint, durch den Punkt geht, welcher die Zusammensetzung der ursprünglichen Schmelze angibt. Weiter ist es leicht einzusehen, dass man in das Dreieck unendlich viele dieser Kurven einzeichnen kann; zu jedem Punkt gehören nämlich zwei dieser Kurven, von welchen die eine den Weg der Schmelze und die andere den Weg der Mischkristalle darstellt.

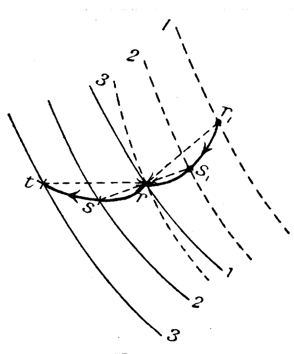


Fig. 3.

Man kann die Gleichungen dieser Kurven auf folgende Weise ableiten. Sei die Zusammensetzung der Schmelze, welche erstarren muss:

$$X \text{ Mole } A, \quad Y \text{ Mole } B \text{ und } 1 - X - Y \text{ Mole } C.$$

Nachdem die Schmelze zum Teile erstarrt ist, sei die Zusammensetzung der Flüssigkeit x Mole A, y Mole B und $1 - x - y$ Mole C und diejenigen der Mischkristalle x_1 Mole A, y_1 Mole B und $1 - x_1 - y_1$ Mole C. Nehmen wir weiter an, dass sich aus der Menge Eins der ursprünglichen Schmelze n Mengen Flüssigkeit und n_1 Mengen Mischkristalle gebildet haben, so hat man:

$$n + n_1 = 1, \qquad nx + n_1 x_1 = X, \qquad ny + n_1 y_1 = Y. \qquad (10)$$

Da jedoch Flüssigkeit und Mischkristalle im Gleichgewicht sind, so hat

man auch noch die drei Gleichungen (1), so dass man sechs Gleichungen hat und sieben Variabeln, nämlich n, n_1 x, x_1, y, y_1 und T. Gibt man T einen bestimmten Wert, so sind die andern Variablen also auch ganz bestimmt; dieses bedeutet, dass bei jeder Temperatur die Zusammensetzung der Flüssigkeit $(x.y)$, diejenige der Mischkristalle $(x_1 y_1)$ und das Verhältnis der Mengen dieser beiden $(n:n_1)$ ganz bestimmt ist. Eliminiert man n und n_1 aus (10), so folgt:

$$\frac{X - x_1}{x_1 - x} = \frac{Y - y_1}{y_1 - y}.$$

Die Gerade, welche durch die Punkte xy und $x_1 y_1$ geht, geht also auch durch den Punkt XY, oder, wie schon vorher abgeleitet: bei der Er- Erstarrung müssen alle Konjugationsgeraden durch den Punkt gehen, welcher die Zusammensetzung der ursprünglichen Schmelze darstellt.

Es besteht also zwischen diesen beiden Erstarrungsarten, sowohl was das Erstarrungsintervall wie die Zusammensetzung der ausgeschiedenen Mischkristalle betrifft, ein grosser Unterschied. Nach der vorigen Auseinandersetzung wird man leicht einsehen, dass die Formen und Lagen der Erstarrungskurven zweiter Art von den verschiedenen Typen, welche wir zu betrachten haben, unabhängig sind. Anders ist es jedoch mit den Erstarrungskurven erster Art, denn diese haben in den verschiedenen Typen auch andere Lagen.

Wir müssen jetzt noch eine Darstellung im Raume in Betracht ziehen. Wir werden dazu senkrecht auf der Ebene des Dreiecks ABC noch eine Temperaturachse anbringen. Jeder Punkt des Dreiecks entspricht erstens einem flüssigen Gemisch und zweitens Mischkristalle derselben Zusammensetzung. Auf der Senkrechten, welche man in diesem Punkt errichten kann, muss man also zwei Punkte festlegen. Der eine entspricht dem Erstarrungspunkt der Schmelze, der andere dem Schmelzpunkt der Mischkristalle. Der erste Punkt liegt natürlich im allgemeinen höher als der zweite; nur in besondern Fällen können diese beiden Punkte zusammenfallen.

Errichtet man in jedem Punkt des Dreiecks diese Lote, so erhält man zwei Flächen. Die obere gibt die Erstarrungspunkte der Schmelzen an; ich werde sie darum die Erstarrungsfläche nennen. Die untere, welche die Schmelzpunkte der Mischkristalle darstellt, nenne ich die Schmelzfläche.

Es tritt also ein zusammengehöriges Paar von Flächen auf, welche in dem Typus 1.1.1 nur in drei Punkten, welche den Komponenten entsprechen, zusammenhängen. Diese zwei Flächen teilen den Raum

des dreiseitigen Prismas in drei Teile; der untere Teil gibt nur Mischungen in festem Zustande, nämlich Mischkristalle, an; der obere nur flüssige Mischungen. Der Teil zwischen den beiden Flächen ist ein heterogener Raum; jeder Komplex dieses Raumes teilt sich ja in eine Schmelze und in Mischkristalle.

Wenn man die Gleichgewichte ableiten will, welche bei einer bestimmten Temperatur auftreten können, so muss man eine horizontale Ebene legen, welche dieser Temperatur entspricht. Wenn diese Ebene die beiden Flächen durchschneidet, so entstehen zwei Kurven; der Durchschnitt mit der Erstarrungsfläche ist die Erstarrungsisotherme, der mit der Schmelzfläche ist die Schmelzisotherme. Man kann die heterogenen Bänder also auch deuten als die Durchschnitte der horizontalen Ebenen mit dem heterogenen Raum.

Die Erstarrungskurven erster Art werden natürlich, da sie die Zusammensetzung einer erstarrenden Schmelze darstellen, auf der Erstarrungsfläche liegen. In dem Fall der Fig. 2 laufen sie über diese Fläche von B nach C, nämlich von dem Stoffe mit dem höchsten nach dem mit dem niedrigsten Schmelzpunkt. Ich habe die eben betrachtete räumliche Darstellung nicht gezeichnet, auch nicht die für die folgenden Typen; mit Hilfe der abgebildeten heterogenen Bänder kann der Leser sich diese leicht vorstellen.

In unserm jetzigen Fall hängen die beiden Flächen nur in den drei Punkten A, B und C zusammen. Im allgemeinen wird dieses jedoch der Fall sein in den Punkten, welche Flüssigkeiten entsprechen, die mit Mischkristallen derselben Zusammensetzung im Gleichgewicht sein können. In den folgenden Typen wird der Leser diese Fälle leicht auffinden können.

Typus 1.1.2.

Wir nehmen also an, dass zwei der binären Systeme dem Typus 1 angehören und das dritte dem Typus 2. Wie wir weiter sehen werden, kann man bei diesem Typus noch verschiedene Fälle unterscheiden, welche wir weiter unten untersuchen wollen.

Wir fangen wieder mit einer so niedrigen Temperatur an, dass alle möglichen Mischungen fest sind. Die ζ_l-Fläche liegt dann ganz oberhalb der ζ_m-Fläche. Bei Temperaturerhöhung nähern sich die beiden Flächen, und wir nehmen an, dass die erste Berührung in der Grenzlinie C stattfindet, so dass C der niedrigst schmelzende Stoff ist. Bei noch höhern Temperaturen durchschneiden sich die beiden Flächen, so dass wieder ein heterogenes Band auftritt. Dieses Band hat also

seinen Ursprung in dem Eckpunkt C des Dreiecks (Fig. 4) und wird sich bei Temperaturerhöhung von diesem Punkt entfernen. Wenn der Stoff B einen höhern Schmelzpunkt hat als A, so wird das heterogene Band erst durch A gehen, und weiter erst durch B, wie es auch in der Fig. 4 dargestellt ist. Bei noch höhern Temperaturen umkreist das Band den Punkt M, welcher die Mischkristalle mit dem Maximalschmelzpunkt angibt. Die Pfeilchen auf den Seiten des Dreiecks geben in dieser und in den folgenden Figuren, in denen die heterogenen Banden dargestellt sind, die Richtung nach höhern Temperaturen an; in den Figuren jedoch, in welchen die Erstarrungskurven dargestellt sind, geben die Pfeilchen die Richtung an, in welcher die Schmelze bei der Erstarrung ihre Zusammensetzung verschiebt. Wenn man die Erstarrungskurve erster Art ableitet, so sieht man leicht, dass man etwas erhalten wird, wie es in Fig. 5 dargestellt ist. Es tritt nämlich ein Büschel von Er-

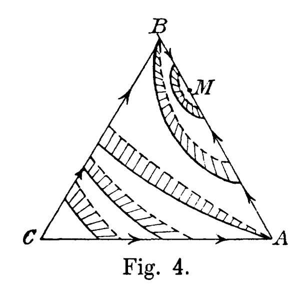


Fig. 4.

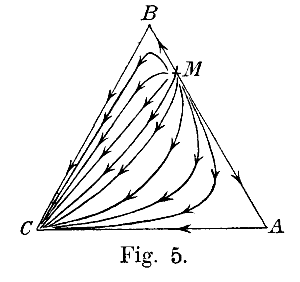


Fig. 5.

starrungskurven auf, welche alle von dem Punkt M ausgehen und in C enden. Dass dieses der Fall sein muss, folgt aus der Betrachtung der heterogenen Bänder mit ihren Erstarrungs- und Schmelzisothermen der Fig. 4. Bei der Ableitung der Fig. 4 und 5 haben wir vorausgesetzt, dass der Stoff C den niedrigsten Schmelzpunkt der drei reinen Stoffe hat. Wenn wir jedoch annehmen, dass der Schmelzpunkt von C höher ist als derjenige von A und B, so treten ganz andere Verhältnisse auf, welche wir jetzt betrachten werden. Wir fangen wieder mit einer so niedrigen Temperatur an, dass die ζ_m-Fläche die niedrigste Lage hat. Bei Temperaturerhöhung nähern die beiden Flächen sich, und wenn A den niedrigsten Schmelzpunkt hat, so wird die erste Berührung der beiden Flächen in der Grenzlinie A stattfinden, wenn der Schmelzpunkt von B jedoch am niedrigsten ist, so findet diese Berührung natürlich am ersten auf der Grenzlinie B statt. Nehmen wir an, dass A den niedrigsten Schmelzpunkt hat. Die erste Durchschneidung der beiden Flächen wird dann in der Nähe der Grenzlinie A auftreten, und aus der Lage der beiden Flächen sieht man leicht ein, dass die

beiden Grenzkurven des heterogenen Bandes, nämlich die Schmelz- und die Erstarrungsisotherme, eine Lage haben müssen, wie sie in Fig. 6 durch das heterogene Band in der Nähe des Punktes A dargestellt ist. Erhöht man die Temperatur jetzt über den Schmelzpunkt des Stoffes B, so tritt auch da ein heterogenes Band auf, so dass dieses aus zwei Teilen besteht, von denen der eine in der Nähe von A, und der andere in der Nähe von B liegt. Das Flüssigkeitsfeld besteht also auch aus zwei Teilen, das Feld der Mischkristalle jedoch nur aus einem. Bei Temperaturerhöhung nähern sich die beiden Bänder, und bei der Maximaltemperatur des binären Systems AB fliessen sie in dem Punkte M zusammen. Wie man aus Fig. 6 ersieht, werden in dem Punkt M die Erstarrungs- und die Schmelzisotherme die Seite AB berühren. Man kann dieses aus den Differentialgleichungen dieser Kurven ableiten,

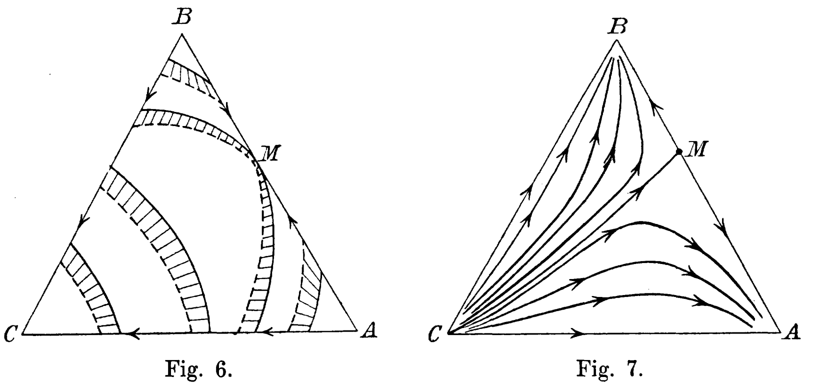


Fig. 6. Fig. 7.

Aus (4) erhält man:

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{r(x-x_1)+s(y-y_1)}{s(x-x_1)+t(y-y_1)}, \tag{10}$$

welche in jedem Punkt der Erstarrungsisotherme die Richtung der Tangente bestimmt. Wir werden uns Einfachheit halber jetzt statt des gleichseitigen Dreiecks der Fig. 6 ein rechtwinklig gleichschenkliges Dreieck denken mit dem rechten Winkel in C.

In einer vorigen Abhandlung[1]) haben wir einen Ausdruck für den Wert von ζ einer Flüssigkeit abgeleitet. Wenn wir die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit in Molen angeben, so hat man:

$$\zeta = \Sigma x\omega + RT\Sigma x\left[1+\log\frac{px}{RT\Sigma x}\right]+\int_0^p w\,dp. \tag{11}$$

Setzt man die Zusammensetzung der Flüssigkeit: x Mole A, y Mole B

[1]) Diese Zeitschr. **25**, 325 (1898).

und $1-x-y$ Mole C, so findet man:

$$r = RT\left\{\frac{1-y}{x(1-x-y)} + \mu''_x\right\} \tag{12}$$

$$s = RT\left\{\frac{1}{1-x-y} + \mu''_{xy}\right\} \tag{13}$$

$$t = RT\left\{\frac{1-x}{y(1-x-y)} + \mu''_y\right\}, \tag{14}$$

wenn wir nämlich für:

$$\frac{1}{RT}\int\limits_0^p \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} dp \text{ usw. } \mu''_x,\ \mu''_{xy} \text{ und } \mu''_y \text{ setzen.}$$

Wir werden jetzt den Fall betrachten, dass in einem der binären Systeme eine Maximum- oder Minimumerstarrungstemperatur auftritt. Wir werden erst annehmen, dass dieses in dem System AC der Fall ist, so dass für diesen Punkt $x = x_1$, $y = 0$ und $y_1 = 0$. Wenn wir die Richtung bestimmen wollen, welche die Tangente der Erstarrungsisotherme in diesem Punkt hat, so muss man diese Werte in (10) substituieren. Aus (12), (13) und (14) folgt, dass r und s endlich bleiben, dass t jedoch unendlich gross ist, und dass $t(y-y_1)$ sich einem bestimmten Wert nähern wird. Es folgt also, dass $\frac{dy}{dx}$ in diesem Punkt Null wird, so dass die Erstarrungsisotherme die Seite CA berühren wird. In Fig. 6 liegt der Punkt M, welcher die Flüssigkeit mit der Maximumerstarrungstemperatur angibt, auf Seite AB. Es ist für diesen Punkt $x = x_1$, $y = y_1$, $x + y = 1$ und $x_1 + y_1 = 1$. Es werden jetzt in (10) die Koeffizienten von r, s und t gleich Null, während aus (12), (13) und (14) folgt, dass r, s und t unendlich gross werden. Man kann hieraus ableiten, dass die Erstarrungsisotherme in M die Seite AB berühren wird.

Erhöht man jetzt die Temperatur noch weiter, so trennt sich dieses Band von der Seite AB ab und endet nur noch auf den beiden Seiten AC und BC des Dreiecks; die beiden Teile des Flüssigkeitsfeldes werden also auch zusammenfliessen. Bei weiterer Temperaturerhöhung rückt dieses Band nach dem Eckpunkt C und verschwindet hier bei der Schmelztemperatur dieses Stoffs.

Wir müssen jetzt noch die Erstarrungskurven erster Art ableiten, für welche man ein Diagramm erhält, wie es in Fig. 7 dargestellt ist. Aus Fig. 6 kann man leicht ableiten, dass alle Erstarrungskurven vom Punkte C ausgehen müssen; ferner folgt aus der Lage der heterogenen Bänder in der Nähe der Punkte A und B, dass in jedem dieser Punkte

Erstarrungskurven enden müssen. Man wird also zwei Büschel Erstarrungskurven erhalten, beide von C ausstrahlend, und zwar das eine nach A und das andere nach B. Unter allen von C ausstrahlenden Erstarrungskurven gibt es eine, welche von C nach M geht. Diese Erstarrungskurve teilt das Dreieck in zwei Teile und ist eine Grenze der beiden Büschel, denn jede Erstarrungskurve des Teils CBM wird nach B, und jede des Teils CMA nach A gehen. Hat man also eine Schmelze solcher Zusammensetzung, dass sie durch einen Punkt des Teils CBM angegeben wird, so wird sie bei der Erstarrung ihre Zusammensetzung nach B verschieben, und sie wird erst bei der Erstarrungstemperatur des Stoffs B ganz fest sein. Eine Flüssigkeit des Teils CMA verschiebt ihre Zusammensetzung jedoch nach A, und die Erstarrung endet bei der Erstarrungstemperatur dieses Stoffs.

Wenn man jedoch eine Schmelze hat, welche durch einen Punkt der Erstarrungskurve CM angegeben wird, so ändert diese ihre Zusammensetzung dieser Kurve entlang nach M. Alle binären und ternären Schmelzen verschieben bei der Erstarrung ihre Zusammensetzung also entweder nach A oder nach B, und nur allein diejenigen der Kurve CM verschieben ihre Zusammensetzung nach M.

Bei der Ableitung der vorigen Figuren 6 und 7 haben wir vorausgesetzt, dass der Schmelzpunkt von C höher ist als derjenige von A und B. Es können in diesem Fall jedoch auch noch ganz andere Verhältnisse auftreten, welche wir jetzt betrachten werden. Denken wir uns erst wieder die Temperatur so niedrig, dass die ζ_m-Fläche ganz unterhalb der ζ_l-Fläche liegt. Erhöht man die Temperatur, so wird erst in der einen und danach in der andern der beiden Grenzlinien A und B Berührung stattfinden, so dass, wie auch in Fig. 6, heterogene Bänder in der Nähe von A und B auftreten. Diese Bänder können sich bei Temperaturerhöhung noch auf ganz andere Weise nähern, als es in Fig. 6 dargestellt ist; es kann nämlich der Fall auftreten, der in Fig. 8 durch die beiden Bänder 1 dargestellt ist. Bei einer noch höhern Temperatur werden sich die beiden Flächen berühren; es sei R in Fig. 8 die Projektion des Berührungspunkts. Bei dieser Berührung, welche ich weiter noch genauer betrachten werde, liegt jedoch nicht die eine Fläche ganz oberhalb der andern, sondern es treten zwei Schnittkurven auf, welche sich in R durchschneiden. Die beiden Bänder 1 der Fig. 8 müssen also auch in dem Punkt R zusammenfliessen, und also auch die beiden Schmelz- und Erstarrungsisothermen. Die Flüssigkeit R ist also mit Mischkristallen derselben Zusammensetzung im Gleich-

gewicht; die Erstarrung verläuft also bei einer bestimmten Temperatur, so dass diese Flüssigkeit sich bei der Erstarrung verhält wie ein reiner Stoff. Erhöht man die Temperatur noch ein wenig, so trennen sich die beiden Bänder, welche in R zusammenhängen, und nehmen eine Lage ein, wie es durch die beiden Bänder 2 dargestellt ist. Bei Temperaturen, nur noch wenig oberhalb derjenigen des Punktes R, werden sie diesem Punkt natürlich noch nahe liegen. Vergleicht man die Lage der beiden Bänder miteinander für Temperaturen oberhalb und unterhalb derjenigen des Punktes R, so sieht man, dass sie in dem einen Fall einander die Erstarrungsisothermen zuwenden, in dem andern die Schmelzisothermen. Auch sieht man aus der Figur, dass unterhalb der Temperatur des Punktes R das Flüssigkeitsfeld aus zwei Teilen besteht, das Feld der Mischkristalle jedoch nur aus einem; oberhalb dieser Temperatur hat man jedoch nur ein Flüssigkeitsfeld und zwei Felder der Mischkristalle.

Erhöht man die Temperatur noch weiter, so rückt das eine Band nach dem Eckpunkt C und verschwindet da bei der Erstarrungstemperatur dieses Stoffs. Das andere Band nähert sich dem Punkte M und verschwindet bei der Maximumtemperatur des binären Systems AB. Welches dieser beiden Bänder am ersten verschwinden wird, ist natürlich davon abhängig, ob der Schmelzpunkt des reinen Stoffs C höher oder niedriger ist als die Maximaltemperatur des Systems AB. Wir

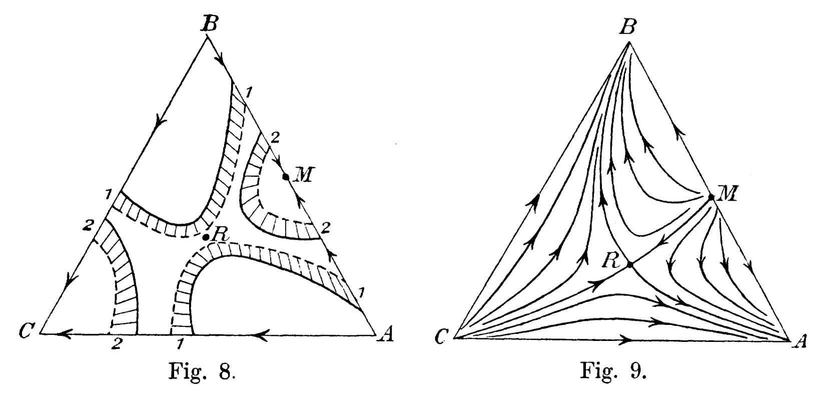


Fig. 8. Fig. 9.

haben in dem Fall der Fig. 8 also zwei Flüssigkeiten, nämlich M und R, welche sich bei der Erstarrung verhalten wie ein reiner Stoff. Die Flüssigkeit M gehört einer Maximumtemperatur an, nämlich der des binären Systems AB; die Flüssigkeit R jedoch entspricht weder einer Maximum-, noch einer Minimumtemperatur. Es kommt dies, wie wir weiter noch sehen werden, dadurch, dass bei der Berührung der beiden

Flächen ζ_l und ζ_m in dem Punkte R diese sich auch noch durchschneiden. Wir müssen jetzt noch die Erstarrungskurven erster Art ableiten; es treten dabei Verhältnisse auf, wie sie in Fig. 9 dargestellt sind. Wie aus den heterogenen Bändern in der Nähe des Punktes C (Fig. 8) zu ersehen ist, müssen, wie es in Fig. 9 auch dargestellt ist, die Erstarrungskurven von diesem Punkt ausgehen. Betrachtet man die heterogenen Bänder in der Nähe des Punkts M, so sieht man, dass auch von diesem Punkt aus ein Büschel Erstarrungskurven ausstrahlen wird. In den beiden Punkten A und B hat man jedoch andere Verhältnisse, und man sieht leicht, dass in jedem dieser Punkte Erstarrungskurven enden müssen. Wir sehen also, dass die Erstarrungskurven von den Punkten C und M ausgehen und in den Punkten A und B enden werden.

Wenn man die Schmelz- und Erstarrungsisothermen in der Nähe des Punkts R betrachtet, so sieht man, dass nur vier derselben durch diesen Punkt gehen. Zwei gehen von dem Punkt R aus nach A und B; die zwei andern gehen von C und M aus nach R. Diese vier Kurven teilen das Dreieck in vier Teile und trennen auch die vier Büschel Erstarrungskurven voneinander. Wie aus der Figur zu ersehen ist, strahlen von jedem der Punkte C und M zwei Büschel aus, von welchen das eine nach A und das andere nach B geht.

Eine Schmelze des Teils CRB verschiebt also bei der Erstarrung ihre Zusammensetzung nach B; das gleiche ist der Fall mit einer Schmelze des Teils MRB. Der einzige Unterschied ist der, dass in dem Teil CRB die Erstarrungskurven von C ausgehen und in dem Teil MRB von M. Etwas ähnliches hat man in den Teilen CRA und MRA.

Wenn man also eine Schmelze hat von solcher Zusammensetzung, dass diese durch einen Punkt des Teils CMB angegeben wird, so endet die Erstarrung bei der Erstarrungstemperatur des reines Stoffs B; wenn die Schmelze jedoch in dem Teil CMA liegt, so wird die Erstarrung bei der Erstarrungstemperatur des reinen Stoffs A enden.

Wenn man jedoch eine Schmelze hat, die zufälligerweise durch einen Punkt der Kurve CR oder MR dargestellt wird, so verschiebt sich der Rückstand nach R, und die Erstarrung endet bei der Erstarrungstemperatur der Schmelze R, welche niedriger ist als diejenige von A oder B.

Denken wir uns um den Punkt R eine kleine geschlossene Kurve; die Punkte dieser Kurve werden dann Flüssigkeiten angeben, welche nur wenig in der Zusammensetzung voneinander abweichen. Aus dem Vorigen folgt jedoch, dass der Endpunkt der Erstarrung dieser Flüssigkeiten

ganz verschieden sein wird; der eine Teil wird nämlich den Endpunkt der Erstarrung in B haben, der andere Teil jedoch in A, und nur zwei dieser Flüssigkeiten in R.

Bringt man in die Nähe des Punkts M eine kleine Kurve, welche in zwei Punkten auf AB zwischen M und B und zwischen M und A endet, so gilt etwas ähnliches; es gibt dann jedoch nur eine Flüssigkeit, welche ihren Erstarrungspunkt in R hat.

Wir müssen jetzt die Erstarrungs- und Schmelzisothermen in der Nähe des Punkts R (Fig. 8) etwas näher in Betracht ziehen. Wir haben angenommen, dass in R eine Berührung der beiden ζ-Flächen stattfindet, bei welcher die beiden Flächen sich noch durchschneiden. Ich werde diesen Fall hier jedoch nicht weiter diskutieren und verweise auf eine meiner vorigen Abhandlungen über Dampfdrucke ternärer Gemische, in welcher ich diesen Fall ausführlich untersucht habe. Wir fanden da[1]), dass die Schmelz- und Erstarrungsisothermen in der Nähe des Punkts R eine hyperbelartige Form haben, und dass die zwei Isothermen, welche durch den Punkt R gehen, in der Nähe dieses Punktes Geraden sind.

In den schon betrachteten Fällen haben wir noch angenommen, dass die Erstarrungstemperatur des Stoffes C entweder höher oder niedriger war als diejenige des Stoffes A und B. Wir müssen jetzt noch den Fall betrachten, dass die Erstarrungstemperatur von C zwischen denen von A und B liegt. Nehmen wir an, dass A der niedrigst und B der höchst schmelzende Stoff sei. Geht man dann wieder von niedrigen Temperaturen aus, so wird am ersten das heterogene Band in der Nähe von A erscheinen, wobei dieses eine Lage haben wird, wie das Band in der Nähe des Punktes A der Fig. 6. Bei dem Schmelzpunkt von C geht dieses Band durch diesen Punkt C und endet anderseits auf Seite AB zwischen M und A. Danach treten Bänder auf, welche auf CB und AB enden, und bei der Schmelztemperatur des Stoffes B wird das Band durch diesen B gehen, wie es z. B. in Fig. 4 dargestellt ist. Bei noch höhern Temperaturen werden die Bänder Lagen haben wie dasjenige, welches in Fig. 4 in der Nähe des Punktes M liegt. Der eine Endpunkt dieses Bandes bewegt sich also von A aus direkt nach M; der andere Endpunkt jedoch geht erst von A nach C, weiter nach B und erst dann nach M.

Wenn man die Erstarrungskurve erster Art ableiten will, so muss man wieder die Schmelz- und Erstarrungsisothermen der heterogenen

---

[1]) Diese Zeitschr. **36**, 280 (1901).

Bänder in der Nähe der Punkte A, B, C und M betrachten. Man findet dann leicht, dass die Erstarrungskurven einen Büschel bilden, welche alle vom Punkt M ausgehen und in Punkt A enden werden.

In unsern vorigen Betrachtungen haben wir noch immer den Fall ausgeschlossen, dass die beiden ζ-Flächen einander in einem Punkt oberhalb des Dreiecks auf solche Weise berühren, dass in der Nähe dieses Punktes die eine Fläche ganz oberhalb der andern liegt. Wir werden davon nur einen einzigen Fall etwas näher betrachten.

Sei C der niedrigst schmelzende Punkt. Bei dem Schmelzpunkt dieses Stoffes werden die beiden ζ-Flächen sich in der Grenzlinie C berühren; weiter liegt überall die ζ_m-Fläche unterhalb der ζ_l-Fläche. Bei Temperaturerhöhung durchschneiden die beiden Flächen einander, und es tritt in der Nähe des Punktes C (Fig. 10) ein heterogenes Band auf, welches seine Erstarrungsisotherme dem Punkte C zuwendet. Bei der Schmelztemperatur des Stoffes B, welche wir niedriger als diejenige von A annehmen, kann das heterogene Band dann eine Lage haben, wie es in Fig. 10 dargestellt ist, und bei dem Schmelzpunkt des Stoffes A

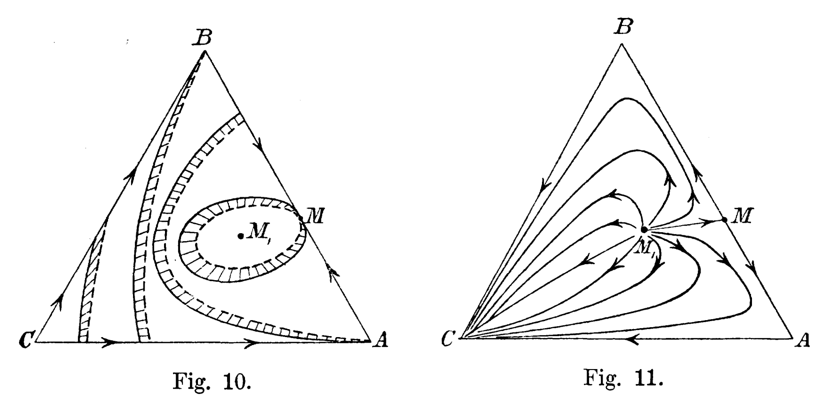


Fig. 10. Fig. 11.

wird er dann durch Punkt A gehen. Erhöht man die Temperatur noch weiter, so rücken die beiden Endpunkte dieses Bandes auf Seite AB zum Punkt M hin, und bei der Maximumtemperatur des binären Systems AB wird dann der Fall auftreten können, der in Fig. 10 dargestellt ist. Die beiden Grenzkurven des heterogenen Bandes berühren dann in M die Seite AB, und dasselbe ist auch der Fall mit der Schnittkurve der beiden ζ-Flächen, welche zwischen den beiden Grenzkurven liegt. Diese Schnittkurve ist jetzt ganz geschlossen, und innerhalb dieser hat die ζ_m-Fläche die niedrigste Lage, ausserhalb dieser jedoch die ζ_l-Fläche. Bei weiterer Temperaturerhöhung zieht die Schnittkurve und

mit ihr die Schmelz- und Erstarrungsisotherme des heterogenen Bandes sich zusammen; bei der Maximaltemperatur des ternären Systems fallen diese drei Kurven in dem Punkt M_1 zusammen, und die ζ_m-Fläche liegt, abgesehen vom Berührungspunkt M_1, ganz oberhalb der ζ_l-Fläche.

Um die Lage der Erstarrungskurven erster Art abzuleiten, muss man wieder die Lagen der Schmelz- und Erstarrungsisotherme in der Nähe der Punkte A, B, C, M und M_1 betrachten. Man wird leicht einsehen, dass diese Kurven alle von M_1 ausgehen und in C enden müssen, so dass der in Fig. 11 dargestellte Fall eintritt. Unter allen Erstarrungskurven dieses Büschels gibt es eine, welche von M_1 nach M geht; alle andern gehen jedoch nach C. Bringt man um M_1 eine kleine geschlossene Kurve, so dass die Schmelzen nur ganz wenig in der Zusammensetzung verschieden sind, so wird nur eine einzige dieser Schmelzen ihren Enderstarrungspunkt in M haben, alle andern jedoch in C.

Typus 1.1.3.

Nachdem wir im vorigen einige der möglichen Fälle des Typus 1.1.2 studiert haben, werden wir jetzt die Fälle des Typus 1.1.3 nur ganz kurz in Betracht ziehen, da sie mit den vorigen sehr grosse Übereinstimmung zeigen. Wir nehmen wieder an, dass in den beiden binären Systemen AC und BC die Erstarrungspunkte aller Mischungen zwischen denjenigen der beiden Komponenten liegen; weiter setzen wir voraus, dass in dem binären System AB eine Minimumtemperatur auftritt. Wenn man annimmt, dass B den niedrigsten und C den höchsten Erstarrungspunkt der drei Komponenten hat, so können die auftretenden Verhältnisse etwa durch Fig. 4 dargestellt werden. Es müssen in dieser Figur dann jedoch einige kleine Änderungen angebracht werden. Zunächst muss man in dieser Figur die Richtung der Pfeilchen ändern; ferner gibt der Punkt M die Flüssigkeit mit der Minimumerstarrungstemperatur an. Weiter muss man noch eine Änderung in den Grenzkurven der heterogenen Bänder anbringen; es müssen nämlich die Erstarrungs- und die Schmelzisotherme ihren Platz wechseln. Wenn man für diesen Fall die Erstarrungskurven erster Art ableitet, so findet man Fig. 5, in welcher die Pfeilchen jedoch in anderer Richtung zu setzen sind. Man wird nun leicht einsehen, dass man auch wieder die Figuren 6—11 und die andern, welche wir besprochen haben, ableiten kann. Man muss jedoch in allen diesen Figuren die Richtung der Pfeilchen ändern, und muss man die Schmelzisothermen durch die Erstarrungsisothermen ersetzen und umgekehrt;



schliesslich bedeuten die Punkte M und M_1 natürlich Flüssigkeiten mit einer Minimumerstarrungstemperatur.

Typus 1.3.3.

Wir gehen jetzt von der Voraussetzung aus, dass in zwei der binären Systeme eine Minimumerstarrungstemperatur auftritt, dass im dritten binären System die Erstarrungstemperaturen aller Mischungen jedoch zwischen denjenigen der beiden Komponenten liegen. In Fig. 12 gibt Punkt m die binäre Flüssigkeit mit Minimumerstarrungspunkt des binären Systems AC an, m_1 diejenige des Systems AB, und wir setzen voraus, dass m eine niedrigere Erstarrungstemperatur hat als m_1. Bei Temperaturerhöhung wird die erste Berührung der beiden ζ-Flächen also auf der Grenzebene AC in m stattfinden; danach tritt eine Schnittkurve auf und mit dieser das heterogene Band mit seiner Erstarrungs- und Schmelzisotherme; aus der Lage der beiden ζ-Flächen ist leicht zu ersehen, dass, wie auch in der Fig. 12 gezeichnet, die Schmelzisotherme weiter von Punkt m entfernt sein muss als die Erstarrungsisotherme. Bei weiterer Temperaturerhöhung nähert sich das heterogene Band der Seite AB, und bei der Erstarrungstemperatur der Schmelze m_1 berühren die Erstarrungs- und Schmelzisothermen die Seite AB in m_1. Bei noch höhern Temperaturen wird das Band sich in zwei Stücke teilen, so dass das Feld der Mischkristalle aus zwei voneinander getrennten Teilen besteht. Der eine Teil des Bandes nähert sich dem Punkte A und verschwindet bei der Erstarrungstemperatur des Stoffes A; der andere Teil geht erst durch C und rückt weiter nach B; er verschwindet in diesem Punkt bei der Erstarrungstemperatur des Stoffes B.

Wie aus der Fig. 12 folgt, haben wir noch angenommen, dass die Erstarrungstemperatur von B höher ist als diejenige von C, und diese wieder höher als die von m_1. Wenn m_1 jedoch bei höherer Temperatur erstarrt als C, so muss das Band, welches AB in m_1 berührt, auf Seite BC enden. Wenn C einen höhern Erstarrungspunkt hat als B, und also auch als m_1, so muss natürlich das Band wieder auf AC enden. Bei der Erstarrungstemperatur des Stoffes B wird das Band dann einerseits in B und anderseits auf AC enden; bei noch höhern Temperaturen rückt es dann nach C und verschwindet endlich in diesem Punkt.

Wenn man statt der Erstarrungspunkte der Mischungen die Siedepunkte bei konstantem Druck betrachten, so hat man zwei binäre Systeme mit einer Minimumsiedetemperatur und eines, in welchem die Siede-

punkte aller Gemische zwischen denjenigen der beiden Komponenten liegt. In einer frühern Abhandlung[1]) habe ich einen solchen Fall experimentell untersucht, nämlich das System: Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Äthylalkohol. Man muss dann in Fig. 12 für C Tetrachlorkohlenstoff setzen, für A Äthylalkohol und für B Benzol. Nimmt man die Siedepunkte der Flüssigkeiten bei einem Druck von 380 mm, so sind diese für C 55·4°, für m 46·9°, für A 61·5°, für m_1 49·9 und für B 59·3°. Man erhält dann eine Reihenfolge von heterogenen Bändern, wie diese in Fig. 12 dargestellt sind. Für weitere Betrachtungen verweise ich auf meine frühern Arbeiten.

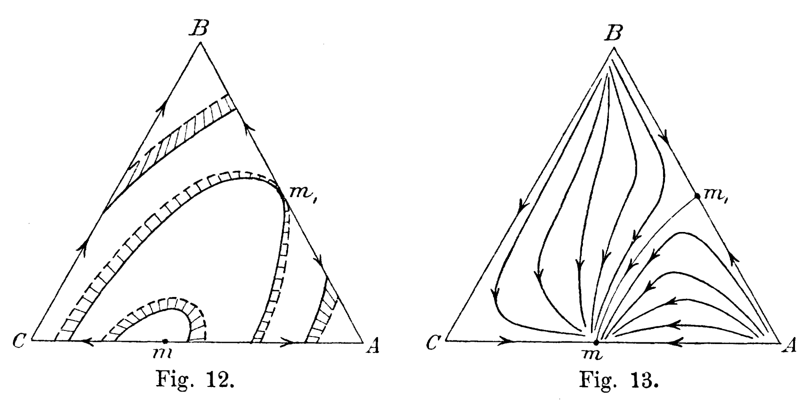


Fig. 12. Fig. 13.

Wir müssen jetzt noch die Erstarrungskurven erster Art ableiten; dazu brauchen wir die Bänder in der Nähe der Punkte A, B, C, m und m_1 der Figur 12. Man wird dann leicht einsehen, dass von den beiden Punkten A und B Erstarrungskurven ausgehen müssen, und dass diese alle in m enden werden. Die dann eintretenden Verhältnisse lassen sich durch Fig. 13 darstellen, woraus man ersieht, dass zwei Büschel Erstarrungskurven auftreten, von welchen das eine vom Punkte A und das andere von B ausstrahlt; beide enden in m. Beide Büschel sind voneinander getrennt durch eine von m_1 nach m gehende Erstarrungskurve, die einzige, welche vom Punkte m_1 ausgeht. Die Erstarrung jedes beliebigen ternären Gemisches wird also erst bei der Erstarrungstemperatur der binären Flüssigkeit m enden.

In Fig. 14 haben wir wieder angenommen, dass in zwei der binären Systeme eine Schmelze mit Minimumerstarrungstemperatur auftritt. Um jedoch mit einem experimentellen Beispiel in Übereinstimmung zu kommen, habe ich diese Schmelze auf CA und AB angenom-

[1]) Diese Zeitschr. **47**, 445; **48**, 257 (1904).

men. Wir werden weiter annehmen, dass die Erstarrungstemperatur von m niedriger ist als diejenige von m_1. Bei Temperaturerhöhung wird die erste Berührung der beiden ζ-Flächen also in einem Punkt m auf der Grenzebene AC stattfinden; danach tritt das heterogene Band auf. Da in der Nähe des Punktes m die ζ_l-Fläche die niedrigste Lage hat, so muss die Erstarrungsisotherme dem Punkte m näher liegen als die Flüssigkeitsisotherme. Bei noch höhern Temperaturen tritt dann ein Berührungspunkt der beiden Flächen auf der Grenzebene CB in m_1 auf und danach in der Nähe dieses Punktes ein heterogenes Band. Es gibt dann zwei dieser Bänder und damit zwei Flüssigkeitsfelder und ein Feld der Mischkristalle. Danach wird eine Temperatur auftreten, bei welcher die beiden Bänder in einem Punkt S zusammenfliessen; die beiden ζ-Flächen werden einander dann in S berühren, und zugleich

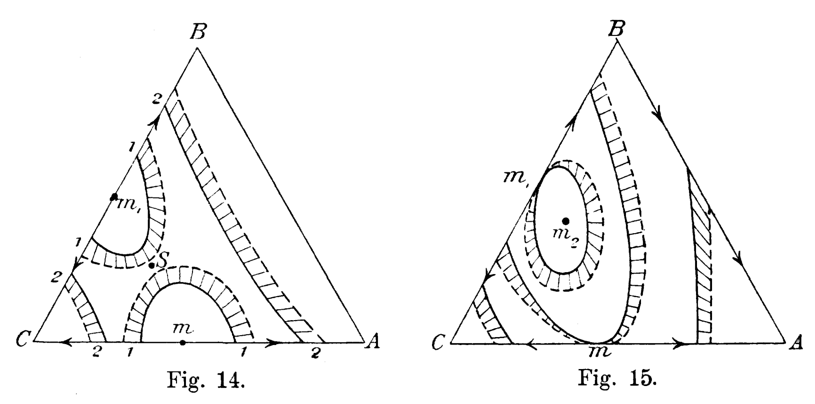


Fig. 14. Fig. 15.

durchschneiden sie sich noch. In Fig. 14 habe ich diese beiden Bänder gezeichnet, jedoch für eine Temperatur, die ein wenig unterhalb derjenigen des Punktes S liegt. Ein wenig oberhalb dieser Temperatur werden die heterogenen Bänder so verlaufen, wie es durch die Bänder 2 dargestellt ist; sie werden einerseits auf AC, anderseits auf CB enden und bei Temperaturen, welche derjenigen des Punktes S nahe liegen, stark nach diesem Punkt zu gekrümmt sein. Bei weiterer Temperaturerhöhung wird das eine Band in C verschwinden; das Verschwinden des andern Bandes wird davon abhängen, ob A oder B den höchsten Erstarrungspunkt hat.

Vergleicht man die beiden Figg. 8 und 14 miteinander, so sieht man, dass sie einander ähnlich sind; es treten nämlich in beiden zwei heterogene Bänder auf, welche bei Temperaturerhöhung in einen Punkt zusammenfliessen, und aus welchen sich bei weiterer Temperaturerhöhung wieder zwei neue Bänder bilden. Auch die beiden Punkte R

und S dieser beiden Figuren bedeuten etwas ähnliches; sie geben nämlich die Zusammensetzung einer ternären Schmelze an, welche mit Mischkristallen derselben Zusammensetzung im Gleichgewicht sein können. Im Gegensatz zu den andern ternären Schmelzen, welche ein Erstarrungsintervall aufweisen, erstarren die Schmelzen R und S bei einer ganz bestimmten Temperatur zu Mischkristallen derselben Zusammensetzung. Es ist jedoch, was aus der Ableitung beider Figuren folgt, diese Temperatur weder eine Maximum-, noch eine Minimumtemperatur, wie dieses z. B. für Schmelze M_1 der Fig. 10 der Fall ist, welche eine Maximumerstarrungstemperatur hat. Um die Erstarrungskurven erster Art abzuleiten, muss man wieder die Schmelz- und Erstarrungsisothermen in der Nähe der Punkte A, B, C, m, m_1 und S in Betracht ziehen. Setzt man die Erstarrungstemperatur von A höher als diejenige von B, so findet man, dass von jedem der Punkte A und C zwei Büschel Erstarrungskurven ausgehen. Es geht nämlich, sowohl von A wie von C aus, ein Büschel nach m und eins nach m_1. Die Grenzen dieser vier Büschel werden gebildet durch vier Erstarrungskurven, von welchen zwei von A und C aus nach S gehen und zwei von S auch nach m und m_1.

Ein Beispiel von Erstarrungsisothermen der Fig. 14 ist durch G. Bruni und F. Gorni[1]) schon gefunden worden, nämlich in dem System: p-Dichlorbenzol, p-Dibrombenzol und p-Chlorbrombenzol. Man muss dann in Fig. 14 für C p-Dichlorbenzol setzen, für B p-Dibrombenzol und für A p-Chlorbrombenzol. Die experimentellen Bestimmungen der Erstarrungsisothermen in der Nähe des Punktes S der Fig. 14 zeigen dann auch ganz deutlich, dass diese Kurve in der Nähe dieses Punktes stark nach S gekrümmt ist.

Ich werde jetzt nun noch einen Fall dieses Typus betrachten, nämlich den, dass auch eine ternäre Schmelze mit einer Minimumerstarrungstemperatur besteht. Wenn man von niedrigen Temperaturen ausgeht, so wird bei Temperaturerhöhung die erste Berührung der beiden ζ-Flächen in einem Punkt m_2 (Fig. 15) stattfinden: die ζ_l-Fläche liegt dann, abgesehen von diesem Punkt, ganz oberhalb der ζ_m-Fläche. Bei Temperaturerhöhung tritt eine Schnittkurve auf, und da innerhalb dieser Kurve die ζ_l-Fläche die niedrigste Lage hat, so muss die Erstarrungsisotherme des Bandes innerhalb der Schmelzisotherme liegen.

Bei noch höherer Temperatur tritt eine Berührung auf der Grenz-

[1]) Atti R. Accad. de Lincei (5) **9**, 326 (1900). Auf S. 232—241 hat G. Bruni auch eine kurze Skizze der Gleichgewichte mit ternären Mischkristallen gegeben.

ebene BC auf, es berühren sich nämlich die beiden Grenzkurven ζ_l und ζ_m dieser Grenzebenen. In Fig. 15 ist das bei dieser Temperatur auftretende Band gezeichnet; es berührt die Seite BC in m_1. Punkt m_1 gibt nämlich die Flüssigkeit mit dem Minimumerstarrungspunkt des Systems BC an. Bei noch höhern Temperaturen, nämlich bei dem Minimumerstarrungspunkt des binären Systems AC wird das Band die Seite AC in m berühren, wenn m die Flüssigkeit mit dem Minimumerstarrungspunkt darstellt. Bei weiterer Temperaturerhöhung teilt sich dieses Band in zwei Stücke; das eine bewegt sich nach C und verschwindet bei der Erstarrungstemperatur dieser Komponente. Wenn man annimmt, dass A einen höhern Schmelzpunkt hat als B, so wird das andere Stück sich nach A bewegen und bei dem Schmelzpunkt dieses Stoffes verschwinden.

Es treten in dem oben betrachteten Fall drei Flüssigkeiten auf, welche mit Mischkristallen derselben Zusammensetzung im Gleichgewicht sein können, nämlich die Flüssigkeiten m, m_1 und m_2. Umgekehrt gibt es also drei Mischkristalle, nämlich m, m_1 und m_2, welche bei einer ganz bestimmten Temperatur schmelzen und also kein Schmelzintervall aufweisen. Der ternäre Mischkristall m_2 schmilzt natürlich niedriger als die beiden andern binären Mischkristalle.

Aus einer Betrachtung der Schmelz- und Erstarrungsisothermen in der Nähe der Punkte A, B, C, m, m_1 und m_2 leitet man leicht ab, dass die Erstarrungskurven erster Art von den Punkten C und A ausgehen müssen. Man hat also zwei Büschel, welche beide in dem Punkt m_2 enden. Diese beiden Büschel werden voneinander getrennt durch zwei Erstarrungskurven, nämlich durch eine, die von m_1 und eine, die von m aus nach S geht.

Da alle Erstarrungskurven erster Art in S zusammenkommen, so muss also die Erstarrung jeder beliebigen ternären Flüssigkeit bei der ternären Minimumerstarrungstemperatur enden.

Typus 1.2.2.

Wir werden von diesem Typus, welcher mit dem vorigen 1.3.3 sehr viel Übereinstimmung hat, nur einen einzigen Fall ganz kurz behandeln. Bei der Ableitung der Fig. 12 des vorigen Typus haben wir angenommen, dass m und m_1 die Schmelzen mit Minimumerstarrungstemperatur angeben. Denken wir uns jetzt, dass diese beiden Punkte Schmelzen mit Maximumerstarrungstemperatur darstellen, so kann man wieder ein Diagramm erhalten, wie es in dieser Fig. 12 dargestellt ist, jedoch mit dem Unterschied, dass die Grenzkurven der heterogenen

Bänder ihren Platz wechseln; es müssen also in dieser Figur die ausgezogene und die punktierte Kurve vertauscht werden. Dieses wird dann natürlich auch zur Folge haben, dass die Flüssigkeitsfelder an die Stelle der Felder der Mischkristalle treten und umgekehrt. Für die Erstarrungskurve erster Art wird man dann wieder die Fig. 13 erhalten, wobei man jedoch die Pfeilchen in der umgekehrten Richtung setzen muss, so dass dann alle Erstarrungskurven von m ausgehen. Diese Erstarrungskurven bilden dann zwei Büschel; das eine derselben endet in A und das andere in B.

Die Ableitung der andern Fälle dieses Typus überlasse ich dem Leser.

Typus 1.2.3.

In dem Typus, welchen wir jetzt in Betracht ziehen werden, treten in jedem der drei binären Systeme andere Verhältnisse auf. In dem einen System (BA) liegen die Erstarrungspunkte aller Gemische zwischen denjenigen der beiden Komponenten (B und A); in dem zweiten binären System (AC) tritt eine Schmelze (m) mit Minimumerstarrungstemperatur auf, während in dem dritten System (CB) eine Schmelze (M) mit Maximumerstarrungstemperatur auftritt. Wir werden jetzt einige einfache Fälle dieses Typus etwas genauer betrachten.

Bei Temperaturerhöhung werden die beiden Flächen sich am ersten auf der Grenzebene AC berühren, so dass bei etwas höhern Temperaturen eine Schnittkurve auftritt, welche in zwei Punkten auf dieser Grenzebene endet. Da innerhalb dieser Schnittkurve die ζ_l-Fläche die niedrigste Lage hat, so müssen die beiden Grenzkurven des heterogenen Bandes in der Nähe des Punkts m eine Lage haben, wie sie in Fig. 16 dargestellt ist. Bei Temperaturerhöhung breitet das Flüssigkeitsfeld sich aus, und je nachdem A oder C am niedrigsten schmilzt, wird das heterogene Band erst durch A oder durch C gehen. Wie man aus Fig. 16 ersieht, haben wir vorausgesetzt, dass A der niedrigst schmelzende Stoff ist, denn ich habe zwei Bänder gezeichnet, welche beide auf AC und AB enden. Bei noch höhern Temperaturen wird das Band erst durch C und danach durch B, oder umgekehrt, gehen; weiter werden dann Bänder auftreten, welche in zwei Punkten auf Seite BC enden.

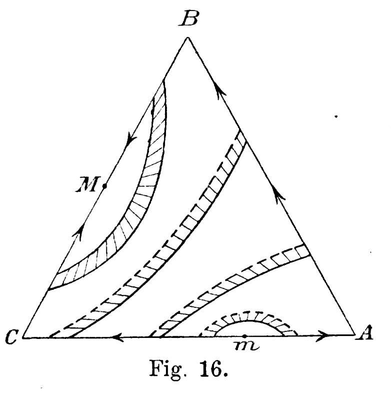


Fig. 16.

Vergleicht man die heterogenen Bänder in der Nähe der Punkte m und M miteinander, so sieht man, dass in diesen, was die Lage der Grenzkurven anbetrifft, ein grosser Unterschied besteht. Bei den Bändern in der Nähe des Punkts m ist nämlich die Erstarrungsisotherme die innere Grenzkurve; bei den Bändern in der Nähe des Punktes M ist es jedoch umgekehrt; die innere Grenzkurve des Bandes ist hier nämlich die Schmelzisotherme. Damit hängt dann auch der Unterschied zusammen, dass diese Bänder in der Nähe des Punkts m das Flüssigkeitsfeld einschliessen, in der Nähe des Punkts M jedoch das Feld der Mischkristalle.

Erhöht man die Temperatur noch weiter, so nähert sich die Schnittkurve der beiden Flächen und mit dieser das heterogene Band dem Punkte M, um in diesem zu verschwinden. Es tritt also, wie aus dem Vorangehenden folgt, bei Temperaturerhöhung das Flüssigkeitsfeld in m auf und breitet sich allmählich über das Dreieck aus, wobei das Feld der Mischkristalle zurückgedrängt wird, um in M zu verschwinden.

Wenn man die Schmelz- und Erstarrungsisothermen in der Nähe der Punkte A, B, C, m und M betrachtet, so findet man leicht die Erstarrungskurven erster Art. Diese werden ja ein Büschel bilden, welches von M nach m ausstrahlt.

In Fig. 17 habe ich einen ganz andern Fall gezeichnet; es kann nämlich auch der Fall eintreten, dass die erste Berührung der beiden ζ-Flächen z. B. auf der Grenzlinie B stattfindet. Bei etwas höhern Temperaturen treten dann in der Nähe des Punkts B heterogene Bänder auf, welche das Flüssigkeitsfeld einschliessen. Bei Temperaturerhöhung werden diese Bänder sich nach der Seite AC verschieben, und bei der Minimumtemperatur des Systems AC wird das Band, wie es auch in Fig. 17 dargestellt ist, die Seite AC in m berühren. Die beiden Grenzkurven der ζ-Flächen in der Grenzebene AC berühren sich nämlich in diesem Punkt; die ζ_l-Kurve hat dabei die höchste Lage. Die beiden ζ-Flächen durchschneiden einander jedoch, und innerhalb der Schnittkurve hat die ζ_l-Fläche die niedrigste Lage. Erhöht man die Temperatur über diese Minimumerstarrungstemperatur des Systems AC, so teilt sich das Band in zwei Teile, von welchen das eine bei der Erstarrungstemperatur des Stoffs A in diesem Punkt verschwindet. Der andere Teil erstreckt sich erst von AC nach BC, dann geht er durch C und endet nun auf BC, um schliesslich auf BC in dem Punkt M zu verschwinden.

Betrachtet man die verschiedenen Felder, so sieht man, dass anfangs das Flüssigkeits- und das Mischkristallfeld, beide aus nur einem

Stück bestehen. Bei der Minimumtemperatur des Systems AC wird das Mischkristallfeld in zwei Stücke geteilt, von welchen das eine in A und das andere in M verschwindet. Wie aus einer Betrachtung der Bänder in der Nähe der Punkte A, B, C, M und m folgt, werden zwei Büschel Erstarrungskurven erster Art auftreten müssen. Das eine Büschel wird vom Punkte A ausgehen, das andere vom Punkte M, und beide werden in B enden. Eine von m nach B verlaufende Erstarrungskurve wird diese beiden Büschel voneinander trennen.

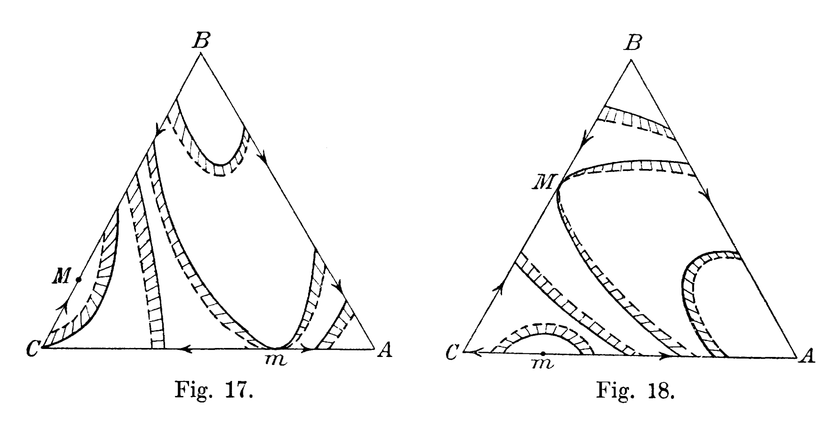


Fig. 17. Fig. 18.

Es können jedoch auch noch ganz andere Verhältnisse auftreten, wie diese z. B. in Fig. 18 dargestellt sind. Die Berührung der beiden ζ-Flächen findet hier erst auf der Grenzlinie B und danach auf der Grenzebene AC statt oder umgekehrt; bei einer Temperatur, niedriger als die Erstarrungstemperatur des Stoffs B und des binären Gemisches m, besteht das heterogene Band also aus zwei Teilen, welche in der Nähe des Punkts B und m liegen. Bei der Erstarrungstemperatur des Stoffs C geht das eine dieser Bänder durch C, und bei noch höhern Temperaturen endet es einerseits auf CB und anderseits auf AC. Bei der Maximumerstarrungstemperatur des binären Systems BC fliessen die beiden Teile des Bandes zusammen, so dass die Schmelz- und Erstarrungsisothermen die Seite BC berühren. Der Berührungspunkt M gibt die Zusammensetzung der binären Flüssigkeit mit Maximumerstarrungspunkt an.

Bei weiterer Temperaturerhöhung bewegt sich das Band nach dem Punkt A und verschwindet hier bei der Erstarrungstemperatur dieser Komponente.

In den beiden Figg. 17 und 18 hat man ein Band, dessen Grenzkurven eine Seite des Dreiecks berühren. In Fig. 17 gibt dieser Berührungspunkt eine Minimum-, in Fig. 18 jedoch eine Maximumer-

starrungstemperatur an. Damit hängt dann auch zusammen, dass in den beiden Fällen die Schmelz- und Erstarrungsisothermen eine andere Lage haben. Wie aus einer nähern Betrachtung der Fig. 18 leicht folgt, werden zwei Büschel Erstarrungskurven erster Art auftreten. Beide gehen vom Punkte A aus, das eine nach m und das andere nach C. Die Grenzerstarrungskurve, welche diese beiden Büschel voneinander trennt, ist die von A nach M gehende Kurve. Wenn eine Schmelze in dem Teil AMB des Dreiecks liegt, so wird ihre Enderstarrungstemperatur diejenige des Stoffs B sein; wenn die Schmelze jedoch in dem Teil AMC liegt, so wird sie bei der Erstarrungstemperatur der Schmelze m ganz fest sein. In dem ersten Fall nähert sich die Zusammensetzung der Schmelze dem Punkte B, in dem zweiten Fall die der binären Flüssigkeit m.

Von den vielen möglichen Fällen, welche in diesem Typus noch auftreten können, werde ich nur noch einen einzigen in Betracht ziehen. Wir nehmen nämlich wieder, wie in dem vorigen Fall, an, dass bei einer Temperatur, höher als die Erstarrungstemperatur des Stoffs B und die Minimumerstarrungstemperatur des binären Systems AC, zwei heterogene Bänder auftreten in der Nähe der Punkte B und m. In Fig. 19 habe ich diese beiden gezeichnet. Bei Temperaturerhöhung werden diese Bänder sich nähern. In Fig. 18 haben wir vorausgesetzt, dass sie in einem Punkt auf Seite BC ineinander fliessen werden; jetzt wollen wir jedoch annehmen, dass dieser Punkt innerhalb des Dreiecks liegt. In Fig. 19 ist dieser Punkt durch R angegeben. Bei dieser Temperatur berühren sich die beiden ζ-Flächen; es treten dabei jedoch durch R gehende Schnittkurven auf. Bei etwas höhern Temperaturen treten die zwei Bänder in ganz anderer Lage auf; das eine, in dem man die beiden Kurven vertauschen muss, endet auf BC, das andere auf AB und AC.

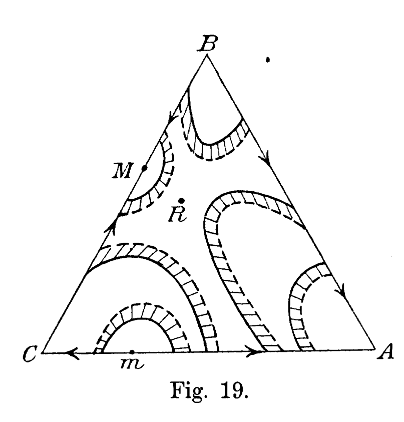


Fig. 19.

Bei weiterer Temperaturerhöhung verschwindet das eine Band in M und das andere in A. Um die Erstarrungskurve erster Art zu finden, müssen wir wieder die Schmelz- und Erstarrungsisothermen in der Nähe der Punkte A, B, C, M, m und R betrachten. Man sieht dann leicht, dass aus den Punkten A und M Erstarrungskurven ausgehen

werden, und dass diese in B und m enden müssen. In dem Punkte R hat man vier Kurven; zwei derselben enden in R; es sind diejenigen, welche von M und A ausgehen; die beiden andern gehen von R aus nach B und m. Im ganzen findet man also vier Büschel Erstarrungskurven; von A gehen zwei Büschel aus, das eine nach B und das andere nach m; ebenso gehen zwei Büschel von M aus, von welchen das eine wieder nach B und das andere nach m geht, so dass sowohl in B wie in m zwei Büschel zusammenkommen.

In den vier oben betrachteten Fällen hat man eine binäre Flüssigkeit mit Maximum- und eine mit Minimumerstarrungstemperatur. Eine ternäre Flüssigkeit mit Maximum- oder Minimumerstarrungstemperatur tritt hier jedoch nicht auf. Die Flüssigkeit R der Fig. 19 ist nämlich, obgleich sie mit Mischkristallen derselben Zusammensetzung im Gleichgewicht sein kann und also kein Erstarrungsintervall hat, nicht eine solche, da die Temperatur hier weder Maximum, noch Minimum ist.

Es ist jedoch leicht einzusehen, dass solche Fälle wohl möglich sind. So kann man sich z. B. in Fig. 16 vorstellen, dass bei Temperaturerhöhung die erste Berührung der beiden ζ-Flächen in einem Punkt auf den Flächen selbst stattfindet und nicht an dem Rand, und dass die weiter entstehende Schnittkurve sich danach bis zu einer Grenzebene ausbreitet. Man muss sich in Fig. 16 dann einen neuen Punkt m_1 konstruiert denken; rings um diesen Punkt muss man sich dann erst geschlossene Bänder denken, und weiter eins, welches AC in m berührt. Danach treten dann Bänder auf, welche auf AC enden, wie es in Fig. 16 dargestellt ist.

Es ist natürlich auch möglich, dass eine ternäre Flüssigkeit mit Maximumerstarrungstemperatur auftritt. So haben wir in Fig. 16 angenommen, dass das heterogene Band in M verschwindet; man kann sich jedoch auch den Fall denken, dass das Band da nicht verschwindet, sondern dass es sich in diesem Punkt schliesst, wobei es die Seite BC berühren wird. Das Verschwinden des Bandes wird dann erst bei höherer Temperatur stattfinden in einem Punkt innerhalb des Dreiecks, welches dann die Zusammensetzung einer Flüssigkeit mit Maximumerstarrungspunkt angibt.

Typus 3.3.3.

Wir nehmen also an, dass in jedem der drei binären Systeme eine Flüssigkeit mit Minimumerstarrungspunkt besteht. Von den vielen möglichen Fällen werde ich nur einen einzigen betrachten, wobei ich noch voraussetze, dass auch eine ternäre Flüssigkeit mit Minimumer-

starrungstemperatur auftritt. Wir gehen wieder von einer so niedrigen Temperatur aus, dass die ζ_m-Fläche ganz unter der ζ_l-Fläche liegt. Bei Temperaturerhöhung findet die erste Berührung der beiden Flächen dann in einem Punkt der beiden Flächen selbst statt. In Fig. 20 ist m die Projektion dieses Berührungspunkts, so dass m die Zusammensetzung einer Flüssigkeit angibt, welche mit Mischkristallen derselben Zusammensetzung im Gleichgewicht sein kann.

Bei einer kleinen Temperaturerhöhung tritt eine geschlossene Schnittkurve auf, und innerhalb dieser hat die ζ_l-Fläche die niedrigste Lage, so dass die Erstarrungsisothermen des heterogenen Bandes durch die Schmelzisotherme umschlossen wird. Bei Temperaturerhöhung breitet das Band sich aus, und bei dem Minimumerstarrungspunkt des binären Systems AB berührt die Schmelz- und die Erstarrungsisotherme des Bandes die Seite AB in dem Punkt m_1, welcher die Zusammensetzung der Flüssigkeit mit Minimumerstarrungstemperatur angibt.

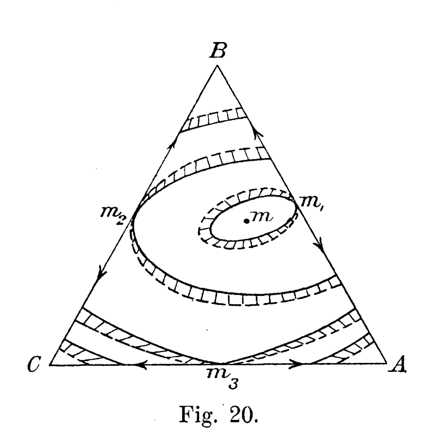


Fig. 20.

Bei noch höhern Temperaturen ist das Band nicht mehr geschlossen; es endet dann an den beiden Seiten des Punktes m_1 auf AB. Bei der Minimumtemperatur des binären Systems BC berührt das Band die Seite BC in dem Punkt m_2, welcher die Flüssigkeit mit Minimumerstarrungspunkt angibt.

Bei noch höhern Temperaturen teilt das Band sich in zwei Teile; der eine verschiebt sich nach B, der andere nach der Seite CA. Es kann jetzt noch eine Berührung stattfinden, nämlich in dem Punkt m_3 auf Seite CA, welcher Punkt die binäre Flüssigkeit des Systems CA mit Minimumerstarrungspunkt angibt. Bei noch höhern Temperaturen wird auch dieses Band wieder in zwei Teile geteilt, von welchen der eine in A und der andere in C verschwindet. Man kann jetzt leicht die Erstarrungskurve erster Art ableiten; aus der Fig. 20 folgt, dass diese Kurven von den Eckpunkten A, B und C ausgehen und in m enden werden. Auch folgt noch weiter daraus, dass aus jedem der Punkte m_1, m_2 und m_3 eine solche Kurve nach m gehen muss. Im ganzen hat man also drei Büschel Erstarrungskurven, welche von A, B und C ausstrahlen und sich in m vereinen. Diese drei Büschel werden durch die drei Kurven mm_1, mm_2 und mm_3 voneinander getrennt.

Es sind in diesem Typus natürlich noch andere Fälle möglich; so sieht man z. B. leicht, dass die ternäre Flüssigkeit m mit der Minimumerstarrungstemperatur fortfallen kann, wenn nämlich die erste Berührung der beiden ζ-Flächen in der Grenzebene AB stattfindet. Ich überlasse diesen und andere Fälle dem Leser.

Typus 2.2.2.

In jedem der drei binären Systeme tritt also eine Flüssigkeit mit Maximumerstarrungspunkt auf. An Stelle der Buchstaben m, m_1, m_2 und m_3 der Fig. 20 denke man sich die Buchstaben M, M_1, M_2 und M_3 gesetzt, welche Flüssigkeiten mit Maximumerstarrungspunkt angeben. Hieraus folgt dann, dass die Pfeilchen, welche in Fig. 20 die Richtung nach höhern Temperaturen angeben, in der entgegengesetzten Richtung gesetzt werden müssen. Weiter muss man in den heterogenen Bändern noch eine kleine Änderung anbringen; es müssen nämlich die Schmelz- und die Erstarrungsisotherme ihren Platz wechseln, so dass dieses auch bei dem Flüssigkeitsfeld und dem Feld der Mischkristalle der Fall ist. Was weiter die Erstarrungskurven erster Art anbetrifft, so würden die Verhältnisse ähnlich liegen, wie sie für Fig. 20 abgeleitet worden sind. Die Schmelzen werden sich bei der Erstarrung jedoch in entgegengesetzter Richtung bewegen, so dass die Erstarrungskurven alle von M ausgehen werden. Von den drei Büscheln, welche von M ausgehen, wird das eine dann in A, das zweite in B und das dritte in C enden; diese drei Büschel sind durch die Erstarrungskurven MM_1, MM_2 und MM_3 voneinander getrennt.

Jenachdem eine Schmelze in dem Teil AM_1MM_3, BM_1MM_2 oder CM_2MM_3 liegt, wird sie bei der Erstarrung ihre Zusammensetzung in anderer Richtung ändern. Liegt sie in dem ersten Teil, so nähert sie sich mehr dem reinen Stoff A, in dem zweiten dem Stoff B und im dritten dem Stoff C. Es ergibt sich auch noch, dass die Enderstarrungstemperatur für Schmelzen der drei Teile eine andere sein wird. Weitere Ableitungen überlasse ich dem Leser.

Typus 2.3.3.

Wir setzen also voraus, dass in zwei der binären Systeme Flüssigkeiten (m und m_1) mit einer Minimumerstarrungstemperatur auftreten, während in dem dritten System die Flüssigkeit M eine Maximumerstarrungstemperatur aufweist. Es sind in diesem Typus natürlich wieder verschiedene Fälle möglich, von welchen ich nur einen in Betracht ziehen werde. In Fig. 21 ist dieser Fall dargestellt.

Wenn wir von einer so niedrigen Temperatur ausgehen, dass die ζ_m-Fläche ganz unter der ζ_l-Fläche liegt, so wird bei Temperaturerhöhung die erste Berührung dieser Flächen entweder auf der Grenzebene AB oder auf BC stattfinden. Wenn die Erstarrungstemperatur der Flüssigkeit m niedriger ist als diejenige der Flüssigkeit m_1, so erscheint das heterogene Band erst in m und danach in m_1, so dass man bei einer Temperatur, die ein wenig über der Erstarrungstemperatur von m_1 liegt, zwei heterogene Bänder hat, nämlich in der Nähe der Punkte m und m_1. Man wird leicht einsehen, dass, wie es auch in Fig. 21 dargestellt, die beiden Bänder einander ihre Schmelzisotherme zuwenden müssen.

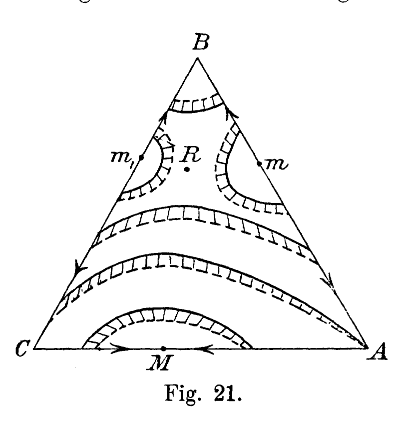


Fig. 21.

Bei einer bestimmten Temperatur fliessen diese beiden Bänder in R zusammen, so dass das Feld der Mischkristalle, das unterhalb dieser Temperatur nur noch aus einem Stück besteht, in zwei Teile getrennt wird. Bei weiterer Temperaturerhöhung trennen die beiden Bänder sich wieder voneinander, und das eine bewegt sich nach Punkt B, während das andere sich nach AC verschiebt. Wie man aus der Figur ersieht, ist hier vorausgesetzt, dass die Erstarrungstemperatur des Stoffs A niedriger ist als diejenige von C, denn das durch A gehende Band endet noch auf Seite CB. Wenn umgekehrt jedoch A einen höhern Erstarrungspunkt hätte als C, so muss das durch C gehende Band auf Seite AB enden.

Bei Temperaturen, die über dem Erstarrungspunkt von A und von C liegen, wird das Band nur noch auf der Seite AC enden, und es verschwindet auf dieser Seite in dem Punkt M, welcher die Zusammensetzung der Flüssigkeit mit einem Maximumerstarrungspunkt angibt.

Es treten in unserm Fall also vier Mischkristalle, nämlich M, m, m_1 und R, auf, welche mit Flüssigkeiten derselben Zusammensetzung im Gleichgewicht sein können; diese Mischkristalle haben also kein Schmelzintervall, sondern einen ganz bestimmten Schmelzpunkt. Während jedoch die Erstarrungstemperatur von M ein Maximum und die von m und m_1 ein Minimum ist, ist diejenige von R weder Maximum, noch Minimum.

Wenn man die Schmelz- und Erstarrungsisothermen in der Nähe der Punkte A, B, C, M, m, m_1 und R in Betracht zieht, so folgt leicht,

dass alle Erstarrungskurven erster Art zum Teile in m und zum Teile in m_1 zusammenkommen müssen. Weiter sieht man, dass diese Kurven von den Punkten M und B ausgehen müssen. Aus einer Betrachtung der heterogenen Bänder in der Nähe des Punktes R folgt, dass von R zwei Erstarrungskurven ausgehen, die eine nach m, die andere nach m_1; weiter kommen in R noch zwei solche Kurven zusammen, nämlich aus B und M. Im ganzen hat man also vier Büschel Erstarrungskurven; zwei derselben gehen von M und zwei von B aus; in m kommen zwei Büschel zusammen, nämlich eins aus M und eins aus B; dasselbe gilt für Punkt m_1. Diese vier Büschel sind durch die vier in R zusammentreffenden Kurven voneinander getrennt.

Die Untersuchung anderer Fälle überlasse ich dem Leser.

Typus 2.2.3.

Es wird jetzt also vorausgesetzt, dass in zwei der binären Systeme Flüssigkeiten mit Maximumerstarrungspunkt auftreten, während im dritten eine Flüssigkeit mit Minimumerstarrungspunkt auftritt.

Sei in Fig. 22 m die Zusammensetzung der Flüssigkeit mit Minimumerstarrungspunkt; M und M_1 diejenigen der Flüssigkeiten mit Maximumerstarrungspunkt. Wenn wir wieder voraussetzen, dass die ζ_m-Fläche erst ganz unterhalb der ζ_l-Fläche liegt, so wird bei Temperaturerhöhung die erste Berührung auf der Grenzlinie C stattfinden. Wir setzen bei dieser Annahme also voraus, dass die Flüssigkeit C einen niedrigern Erstarrungspunkt hat als alle andern Flüssigkeiten dieses Systems.

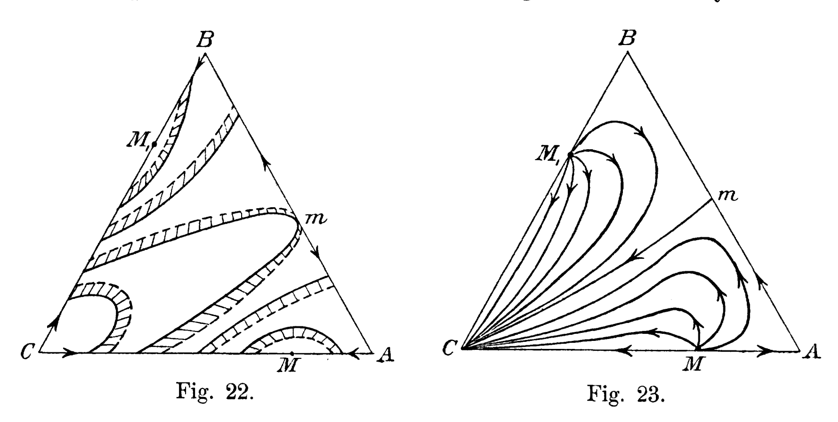


Fig. 22. Fig. 23.

Ein wenig oberhalb des Schmelzpunktes dieses Stoffs erscheint in der Nähe des Punktes C ein heterogenes Band, welches seine Erstarrungsisotherme dem Punkte C zuwendet. Bei Temperaturerhöhung breitet dieses Band sich aus, und bei der Minimumerstarrungstemperatur

des binären Systems AB berührt es die Seite AB in m. Wenn man die Temperatur noch weiter erhöht, so teilt sich das Band in zwei Stücke, dasselbe ist dann auch mit dem Feld der Mischkristalle der Fall. Bei Temperaturen, die unterhalb der Schmelzpunkte von A und B bleiben, werden die heterogenen Bänder einseits auf Seite AB und anderseits auf AC oder BC enden, wobei sie sich immer weiter voneinander entfernen. Wenn von den beiden Stoffen A und B der erste den niedrigsten Schmelzpunkt hat, so geht bei dieser Temperatur das eine Band durch den Punkt A, wobei es zugleich noch auf AC zwischen C und M endet, während das andere noch auf AB und CB enden wird. Bei noch höhern Temperaturen nähern sich die Bänder den Punkten M und M_1, in welchen sie bei den Temperaturen, welchen diese Punkte angehören, verschwinden.

Wenn wir die Erstarrungskurven erster Art ableiten wollen, so müssen wir wieder die Schmelz- und Erstarrungsisothermen in der Nähe der Punkte A, B, C, M, M_1 und m in Betracht ziehen. Wie leicht einzusehen ist, werden dann Verhältnisse eintreten, wie sie durch Fig. 21 dargestellt sind. Alle Erstarrungskurven müssen nämlich in C zusammenkommen; der eine Teil dieser Kurven geht von M aus, der andere von M_1. Diese beiden Büschel sind voneinander getrennt durch eine von m nach C laufende Erstarrungskurve.

Da alle Erstarrungskurven erster Art in C zusammentreffen, so muss natürlich jede Schmelze bei der Erstarrung seine Zusammensetzung endlich in der Richtung nach C verschieben.

Wir haben von diesem Typus nur einen einzigen Fall betrachtet; die Ableitung der andern überlasse ich dem Leser.

(Wird fortgesetzt.)

Leiden, Anorg. Chemisches Laboratorium der Universität,
April 1905.

Über die Elimination von thermometrischer Nachwirkung und zufälligen Wärmeverlusten in der Kalorimetrie.

Gleichzeitig veröffentlicht in den Proc. Amer. Acad. **41.**

Von

Theodore W. Richards, Lawrence J. Henderson
und **George S. Forbes**[1]).

(Mit 4 Figuren im Text.)

1. Zwei neue Methoden zur Vermeidung von Fehlern in der Kalorimetrie von Theodore W. Richards.
2. Die Konstanz der nach einer von diesen neuen Methoden erhaltenen Ergebnisse von Theodore W. Richards und George S. Forbes.
3. Vergleich der beiden Methoden und genaue Schätzung des adiabatischen Temperaturanstieges von Theodore W. Richards und Lawrence J. Henderson.

I. Zwei neue Methoden zur Vermeidung von Fehlern in der Kalorimetrie von Theodore W. Richards.

Es ist sehr wohl bekannt, dass der Fehler bei kalorimetrischen Arbeiten, der sich am schwierigsten beseitigen lässt, der zufällige Wärmeaustausch mit der Umgebung durch Strahlung, Leitung und Konvektion ist. Nur sehr wenige kalorimetrische Angaben sind vollständig frei von den hierdurch bedingten Fehlern, selbst solche von Vergleichsmethoden, wie die von Pfaundler[2]) verwandte, da sie auf der Voraussetzung beruhen, dass die Wärmeverluste in zwei ähnlichen Apparaten einander gleich seien. Thermochemische Angaben, besonders solche, denen eine exotherme Reaktion zugrunde liegt, sind notorisch unsicher, und zwar wegen der grossen Korrektionen für Abkühlung.

Die Absicht, solche Fehler auszuschliessen, war der leitende Gedanke einer frühern Untersuchung von Richards und Lamb[3]), wäh-

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von Wa. Ostwald.

[2]) Sitzungsberichte der Akad. der Wissensch. Wien **62,** (II), 379 (1870).

[3]) Proc. Amer. Akad. **40,** 657 (1905).

rend die vorliegende Arbeit zur weitern Ausführung des dort gebotenen Stoffes, wie zur Angabe neuer Methoden für die Bewältigung der Schwierigkeiten geschrieben wurde.

Wenn man den Quellen der von der Abkühlung herrührenden Ungewissheiten bei wärmeentwickelnden Reaktionen nachgeht, so findet man leicht zwei wesentliche Faktoren: erstens das Nichterreichen der wirklichen Maximaltemperatur im Kalorimeter, bedingt durch Wärmeverlust; und zweitens das Nichtvermögen des Thermometers, der wirklichen Temperatur mit entsprechender Geschwindigkeit nachzukommen. Die erste dieser beiden Fehlerquellen wird nun mehr oder minder befriedigend durch die Methoden von Regnault und Rumford ausgeschlossen; der zweiten scheint man bisher noch kein rechtes Augenmerk geschenkt zu haben.

Zuerst möge die erste Frage kurz diskutiert werden. Die von Regnault angegebene, von Pfaundler formulierte Methode gründet sich auf Newtons Abkühlungsgesetz, das, wie bekannt, für kleine Temperaturunterschiede mit annehmbarer Genauigkeit gilt[1]). Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass diese Anwendung von Newtons Gesetz nicht vollständig frei von Voraussetzungen ist; denn dieses Gesetz ist nur für stetiges, lang hingezogenes Abkühlen geprüft worden, keineswegs aber für Fälle, bei denen die Temperatur einer plötzlichen Änderung unterworfen ist. Hier erschien es ganz wohl möglich, dass die Mitführungsströmungen, von denen das Abkühlen zum Teile herrührt, nicht sogleich in ihrem vollen Umfange auftreten; und aus diesem Grunde ist die Geschwindigkeit des Abkühlens nach einer plötzlichen Temperaturänderung durchaus nicht identisch mit der während einer langsam statthabenden.

Rumfords Korrektionsmethode unterliegt einer recht ähnlichen möglichen Unsicherheit von unbekannter Grösse; auch lässt sich diese Methode (die Reaktion soviel unter der Zimmertemperatur in Gang zu setzen, als die Reaktion über derselben zu Ende geht) nur für solche Reaktionen überhaupt verwenden, die während ihres ganzen Verlaufes gleichförmig fortschreiten. Die Erwägung dieser Umstände führte zu dem Wunsch, eine Methodik zu finden, die frei ist von den Einwürfen, denen diese Kühlkorrektionen sich nicht verschliessen können, und die Intensität dieses Wunsches stieg noch durch die Betrachtung der zweiten Fehlerquelle, auf die bereits angespielt wurde, — nämlich der Nachwirkung der Thermometer.

Obwohl nun dieser Fehlerquelle im allgemeinen bei der Ausführung

[1]) Pogg. Ann. **129**, 113 (1866).

kalorimetrischer Arbeiten keine Aufmerksamkeit geschenkt wird, so geht sie doch notwendig in höherm oder geringerm Grade in alle Versuchsergebnisse ein, für die die Temperatur an einem beweglichen Faden abgelesen wurde.

Die Abkühlungsgeschwindigkeit des Quecksilbers im Thermometer, und deswegen auch das Nachhinken seiner Einstellung, verändert sich sehr mit der Konstruktion, Form und Gestalt der Thermometer, ferner auch mit der spezifischen Wärme, Leitfähigkeit und dem Bewegungszustande der umgebenden Flüssigkeit. Aus diesen Gründen muss sie für jedes Thermometer unter festgelegten, bei jedem Versuche eingehaltenen, Bedingungen bestimmt werden.

Nichtsdestoweniger mag es Interesse haben, zwei typische Untersuchungen von Beckmannschen Thermometern aufzuführen, wie sie von Fuess oder Götze in üblicher Form geliefert werden, weil diese Thermometerart neuerdings so oft für kalorimetrische Arbeiten verwendet wird.

Das Nachhinken wurde sehr einfach dadurch bestimmt, dass man das schwach erwärmte Thermometer in eine grosse mit Wasser von der Temperatur des Zimmers gefüllte Flasche brachte, das seinerseits durch eine thermostatische Einrichtung an der Dampfheizung auf konstanter Temperatur erhalten wurde. Die Änderung der Einstellung des Thermometers mit der Zeit wurde dann festgelegt. Während des Verlaufes eines Versuchs veränderte das Bad nicht in irgendwie merklicher Weise seine Temperatur. Es wurden zu verschiedenen Zeiten zwei Versuchsreihen angestellt: eine, bei der das Thermometer festgeklammert war, und die Flüssigkeit nicht gerührt wurde, und eine zweite, bei der die Flüssigkeit mit Hilfe des Thermometers selbst gerührt wurde. Naturgemäss war die Nachwirkung im vorhergehenden Falle grösser als im letzten. Unten sind die Zahlen und entsprechenden Kurven zweier typischer Versuche aus diesen beiden Versuchsreihen gegeben, die einen guten Mittelwert der etwas unregelmässigen Einzelergebnisse darstellen.

Die in der Tabelle 1 gegebenen Kurven A und B sind in Fig. 1 aufgezeichnet, die wohl keiner Erklärung bedarf.

Die Anwendung dieser Ergebnisse auf einen kalorimetrischen Versuch ist sehr einfach. Offensichtlich wird das Thermometer immer ebensoviel hinter der Temperatur eines gegebenen Bades, dessen Temperatur sich ändert, nachhinken, als es hinter dem Bade zu der Zeit zurück war, da seine eigene Temperatur sich mit der gleichen Geschwindigkeit, wie die des Bades, änderte.

Weil nun die Tangente in einem beliebigen Punkte einer Kurve ihre Richtung in diesem Punkte bestimmt, so lässt die Nachwirkung

Tabelle 1.

Nachwirkung des Beckmannschen Thermometers unter verschiedenen Versuchsbedingungen.

Zeit in Sekunden	Kurve A		Kurve B	
	Ablesung, wenn nicht gerührt wurde	Nachwirkung	Ablesung, wenn durch das Thermometer gerührt wurde	Nachwirkung
0	6·00	—	6·00	—
15	—	—	3·450	0·053°
30	—	—	3·428	0·031
45	—	—	3·410	0·013
60	3·36	0·049°	3·401	0·004
75	3·345	0·034	3·3985	0·0015
90	3·335	0·024	3·397	0·000
120	3·324	0·013	3·307	0·000
180	3·314	0·003	3·397	0·000
240	3·312	0·001	—	—
300	3·311	0·000	—	—
360	3·311	0·000	—	—

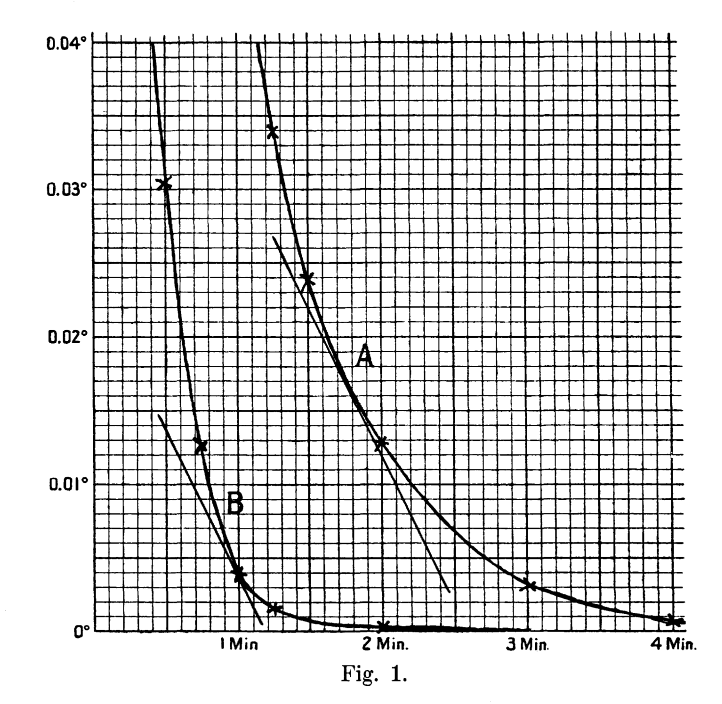


Fig. 1.

sich einfach finden, indem man den Punkt bestimmt, wo eine unter dem erforderlichen Winkel gezogene Gerade die Kurve just berührt. Wenn z. B. das Bad sich um 0·020° in der Minute abkühlt, so gibt die Ordinate des Berührungspunktes der Kurve mit einer unter dem entsprechenden Winkel (0·02° pro Minute) gezogenen Tangente in der

Zeichnung unmittelbar die Nachwirkung. So würde die Nachwirkung im Falle des vorliegenden Thermometers 0·017° betragen, wenn die Flüssigkeit nicht gerührt wurde (Kurve A), und 0·004°, wenn gerührt wurde (Kurve B), wie die in der Abbildung gezogenen Tangenten es verdeutlichen. Selbst im günstigsten Falle würde diese Korrektion vermutlich einen Betrag von 0·001° übersteigen, und deshalb sollte es nicht unterlassen werden, sie in Erwägung zu ziehen.

Wie ja bereits betont wurde, muss jeder Experimentator natürlich diesen Wert unter seinen besondern, genau einzuhaltenden Versuchsbedingungen bestimmen. Aus diesen Gründen ist es nicht möglich, an ältere Beobachtungen eine passende Korrektion anzubringen, obwohl sie alle durch diese Fehlerquelle mehr oder minder beeinflusst sein müssen. Die Methode nach Rumford, die durch Strahlung bedingten Fehler auszuschalten, ist in dieser Hinsicht wenig besser als die Regnaultsche Methode; denn das steigende Thermometer unmittelbar vor dem Beginn der Reaktion wird immer eine zu niedrige Ablesung ergeben, während die Bedingungen am Schluss der Reaktion höchst ungewiss werden.

Im Hinblick auf diese Erscheinung der thermometrischen Nachwirkung und wegen der unsichern Anwendung des Newtonschen Abkühlungsgesetzes auf Systeme, die plötzlichen Temperaturänderungen unterliegen, erschien es höchst wünschenswert, eine Methodik aufzuspüren, die beide Unregelmässigkeiten völlig verschwinden lässt. Es schien möglich zu sein, dass dieses Ziel sich dadurch erreichen liess, dass man künstlich die Temperatur der Umgebung des reagierenden Systems mit gleicher Geschwindigkeit veränderte, wie das System selber seine Temperatur änderte[1]). Auf diese Weise müsste sich eine Reaktion wirklich adiabatisch machen lassen, so dass sie während des ganzen Reaktionsverlaufes an ihre gleich warmen Umgebungen weder Wärme verliert, noch von denselben welche aufnimmt.

Offensichtlich gibt es verschiedene Wege in Verfolgung dieses Zweckes, den äussern Wassermantel eines Kalorimeters zu erwärmen. Einmal könnte der einfache Ausweg, heisses Wasser einfliessen zu lassen, eingeschlagen werden, oder man könnte das Wasser durch eine elektrisch geheizte Widerstandsspirale erwärmen, oder es liesse sich auch der Wassermantel selber zum Schauplatz einer chemischen Reaktion machen,

---

[1]) Als die vorliegende Arbeit sich bereits unter der Presse befand, wurde gefunden, dass S. W. Holman schon dieses angeraten hatte, allerdings ohne irgendwie seine Vermutung durch den Versuch zu prüfen: Proc. Amer. Akad. **31**, 252 (1895).

die mit gleicher Geschwindigkeit und gleicher thermischer Intensität statthat, wie die im Kalorimeter selber.

Von diesen und andern Methoden, die sich aufdrängten, schien die letztgenannte für ein chemisches Laboratorium am angenehmsten und zweckmässigsten zu sein. Sie hat den besondern Vorteil, dass vor Beginn der Versuche der ganze Apparat, wie auch das gesamte zur Verwendung gelangende Material sich auf Zimmertemperatur befinden kann; dass ferner die maximale erreichte Temperatur sich leicht mit grosser Feinheit berechnen lässt; dass, wenn die Reaktion zweckmässig ausgewählt wurde, kein Punkt des Systems die Maximaltemperatur überschreiten kann; und endlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit sich leicht durch einen Glashahn regulieren lässt, der die eine der reagierenden Substanzen zulässt.

Die nun folgenden Abschnitte dieser Arbeit zeigen, wie dieser Plan sich bereits bei zwei wichtigen, in diesem Laboratorium angestellten Untersuchungen dienstbar erwiesen hat, und dienen dazu, eine ungefähre Vorstellung der zu seiner befriedigenden Durchführung erforderlichen Vorkehrungen zu geben.

2. Die Konstanz der nach einer der neuen Methoden erlangten Resultate

von **Theodore W. Richards** und **George S. Forbes.**

Die Versuche, deren Beschreibung in diesem Abschnitte folgt, erweisen, wie in Fällen von vergleichender Kalorimetrie Messungen durch Erwärmen der Umgebung mit grösserer Genauigkeit sich ausführen lassen, als dies mit dem gleichen Apparat bei Verwendung der Abkühlungskorrektion möglich ist. Es wird auch gezeigt werden, dass weiteres Studium und Verbessern dieser Methodik möglicherweise die direkte Bestimmung des wirklich adiabatischen Temperaturanstieges für jeden beliebigen kalorimetrischen Prozess möglich machen wird.

Bei der Durchführung einer gewissen Untersuchung, über die noch später ausführlicher berichtet werden wird, wurde es wünschenswert, die Wärmekapazitäten von Quecksilber und flüssigen Amalgamen von Zink und Kadmium zu vergleichen. Es ist wohl unnötig, an dieser Stelle den Apparat mit grosser Ausführlichkeit zu beschreiben. Ein aus Eisenblech gefertigtes Kalorimeter, das 1100 g Toluol enthielt, war in der Mitte eines verzinnten Eisenkessels festgelegt, der seinerseits in ein grosses Wasserbad eingetaucht war, das sich in einem galvanisierten Eisenfasse befand. Ein ringförmiger Schirm schützte den Luft-

raum rings um das Kalorimeter vor Strömungen. 2300 g Quecksilber wurden von einem warmen, sehr konstante Temperatur aufweisenden Reservoir geliefert und in eine Reihe flacher Pfannen verteilt; alle diese wurden von den Kalorimeterwandungen durch das Toluol getrennt, das durch einen komplizierten, aber wirksamen Rührer in geschwinder Bewegung erhalten wurde. Die von der Bewegung der Flüssigkeit herrührende erwärmende Wirkung war beträchtlich, aber konstant. Die Maximaltemperatur wurde immer in vier Minuten erreicht und an einem in Hundertstelgrade eingeteilten Beckmannschen Thermometer abgelesen; ein elektrischer Klopfer verhinderte Fehler, die sich von der Reibung des Quecksilberfadens herschreiben könnten.

Das Thermometer war nicht kalibriert, es wurde aber immer derselbe Teil seiner Skala bei den verschiedenen Versuchen benutzt. Nachdem der Apparat sich in Gang befand, und man sich über die Einzelheiten seiner Handhabung klar geworden war, wurde eine Reihe Bestimmungen der Wärmekapazität des Quecksilbers in gewissen willkürlichen Einheiten gemacht. Die Angaben des Thermometers wurden sorgfältig aufgezeichnet und in üblicher Weise verwandt, indem die normale Methodik nach Regnault und Pfaundler[1]) zur Korrektion der Strahlungsfehler in Anwendung gebracht wurde.

Vier aufeinanderfolgende Bestimmungen der Wärmekapazität von Quecksilber ergaben in den erwähnten willkürlichen Einheiten:

608
613
614
607

im Mittel 611 ± 1

Voraussichtlich stellt dieser Mittelwert näherungsweise das Mittel einer beliebigen Zahl Versuchsergebnisse für diesen Vorgang dar; nichtsdestoweniger sind aber die beträchtlichen Abweichungen zwischen den extremen Werten grösser, als dass wir sie nur der Unsicherheit der Thermometerablesung oder der Ungenauigkeit des Abwägens zuschreiben könnten. Hieraus erhellte nun, dass vermutlich die Kühlkorrektion, die hier etwa 5 % des Temperaturanstieges betrug, falsch wirkte.

Bald darauf wurde eine Reihe von Bestimmungen mit demselben Apparate vorgenommen, bei denen die Temperatur des umschliessenden Mantels mit gleicher Geschwindigkeit gesteigert wurde, wie die des Kalorimeters zunahm. Um dies durchzuführen, wurde ein passendes Gewicht Natron im Wassermantel aufgelöst und im gleichen Augen-

[1]) Pfaundler, Pogg. Ann. **129, 113** (1866).

blicke, wo das Quecksilber aus seinem Reservoir entlassen wurde, eine äquivalente Menge Schwefelsäure aus vier verschiedenen Hähnen in die alkalische Lösung eingelassen, die so angebracht waren, dass die Säure gleich zu Anfang möglichst gleichförmig verteilt wurde. Ein wirksamer Rührer vervollständigte die Mischung in kurzer Zeit, wie die Angaben eines in das Reaktionsgemisch tauchenden Thermometers erkennen liessen. Die gesamte Temperaturerhöhung des Bades unter diesen Umständen war fast genau die gleiche, wie man sie im Kalorimeter beobachten konnte, und lief dieser auch nahezu parallel; deshalb muss die Strahlung von den Seiten und dem Boden des Kalorimeters her auf ein Minimum herabgedrückt sein, falls der Einfluss des angrenzenden Luftraumes zu vernachlässigen ist. Das teilweise Freiliegen der Flüssigkeitsoberfläche liess noch eine geringe abkühlende Wirkung zu, die auf arithmetischem Wege zu korrigieren war; aber auch dies würde sich bei feinern Versuchen leicht vermeiden lassen.

Drei auf solche Weise gemachte Bestimmungen ergaben:

605
606
608

im Mittel 606 $\pm$ 0·06

besassen also einen kleinern wahrscheinlichen Fehler, als irgend welche drei der vorigen Versuchsreihe entnommenen Zahlen. Die noch vorhandenen Unregelmässigkeiten rühren vermutlich davon her, dass das Bad nicht ganz genau nach der richtigen Geschwindigkeit des Temperaturansteigens reguliert war. Das Ergebnis ist auch ausgesprochen niedriger als das der vorhergehenden Versuchsreihe, woraus erhellt, dass das Temperaturintervall vorher zu hoch geschätzt worden war. Die Differenz von 0·8 % zwischen den Mittelwerten der beiden Reihen ist sehr wesentlich. Möglicherweise kann der Wert 606 ein wenig zu tief gegriffen sein, wenn man den grossen Luftzwischenraum zwischen Kalorimeter und Mantel in Betracht zieht, doch könnte dies schwerlich so viel, wie 0·8 %, ausmachen.

Um die Angelegenheit noch mehr zu klären, wurde noch eine weitere Reihe von Bestimmungen gemacht, bei denen die Umgebung derartig erwärmt wurde, dass man sicher zu hohe Ergebnisse erhalten musste. Säure und Alkali im Kalorimetermantel wurden genau zwei Minuten vor dem Einbringen des heissen Quecksilbers ins Kalorimeter selbst gemischt, und die Endtemperatur der Umgebung wurde genügend hoch gemacht, um die schwache Abkühlung von oben auszugleichen. Deshalb bestand während der ersten zwei Minuten zweifellos eine aus-

geprägt erwärmende Wirkung. Die so gefundenen Ergebnisse waren:

610
613
611
612

im Mittel 611·5 ± 0·04

was fast genau mit dem Werte 611 der ersten Versuchsreihe zusammenfällt, der nach Regnaults Methode berechnet war. Weil nun aber die Zahlen der letzten Versuchsreihe sicherlich zu hoch sind, so müssen ebenfalls die nach Regnaults Methode berechneten Ergebnisse zu hoch sein; und es ist deutlich, dass eine Ursache hierfür, wenn nicht die einzige Ursache, die Nachwirkung der Thermometer sein muss.

Es ist noch zu bemerken, dass in der letzten Reihe, in der unregelmässige Strahlungserscheinungen nur während zweier Minuten statthaben konnten, die Ergebnisse untereinander bessere Übereinstimmung aufweisen, als die der ersten Reihe, wo die gesamte Zeit der unregelmässigen Strahlung 15 Minuten umfasste. Diese Tatsache weist wiederum darauf hin, dass die berechnete Kühlkorrektion nicht stimmte.

Wenn man die Zahlen untersucht, so wird es klar, dass, falls nur vergleichbare Ergebnisse zu verwenden sind, die Methode des Erwärmens der Umgebung zufriedenstellende Resultate liefern wird, so lange als die Versuchsbedingungen für jedes einzelne Experiment die gleichen bleiben. Aber selbst, als die Umgebung zwei Minuten zu früh erwärmt wurde, blieben die Ergebnisse konstant; jedoch müsste dieser Vorgang natürlich für immer angenommen werden, wenn man ihn in einer vergleichbaren Reihe verwendet.

Aus diesen Gründen würde die Methode des Erwärmens der Umgebung selbst, wenn sie nicht imstande wäre, absolute Werte zu liefern, nichtsdestoweniger einen ausgesprochenen Fortschritt in der vergleichenden Kalorimetrie bedeuten. In dem nun folgenden Abschnitte wird erwiesen werden, dass unter besondern Vorsichtsmassregeln die Methodik wahrscheinlich nicht nur einen konstanten Wert ergeben wird, sondern sogar ein Ergebnis, dass dem wahren Werte sehr nahe zu liegen kommt.

3. Vergleich der beiden Methoden und die genaue Bestimmung des adiabatischen Temperaturanstieges

von **Theodore W. Richards** und **L. J. Henderson.**

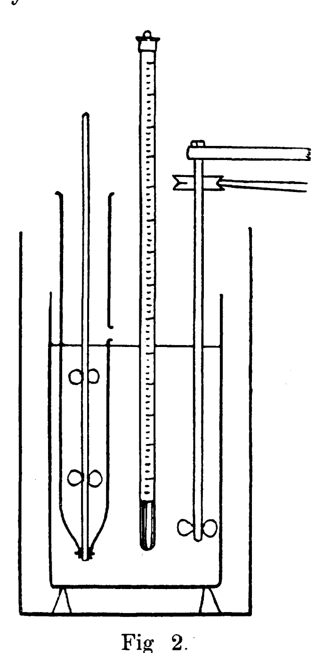
Die vorhergehenden Abschnitte dieser Arbeit zeigen sonder Zweifel, dass, wenn bei einem kalorimetrischen Versuche eine irgendwie beträchtliche Abkühlungsgeschwindigkeit auftritt, die Nachwirkung des Thermo-



meters das Ergebnis höher wird finden lassen, als es der Wahrheit entspricht.

Es wird dies nun eine Angelegenheit von höchstem Interesse, falls es möglich ist, die Versuchsmethodik aufzufinden, die die Bestimmung des wahren Wertes für den Temperaturzuwachs in einer genau adiabatischen Reaktion möglich zu machen vermag. Die angeführte Frage gewann noch besondere Wichtigkeit dadurch, dass in unserm Laboratorium eine grosse Reihe Messungen von Verbrennungswärmen in Gang ist. Um die Angelegenheiten mehr zu klären, entschloss man sich, mehrere Versuchsreihen durchzuführen, die für die Kühlkorrektion in üblicher Weise berechnet wurde, und diese Ergebnisse dann weiter für die Nachwirkung des Thermometers zu korrigieren. Zum Schluss war dann das Endergebnis dieser Versuche mit dem einer andern Reihe zu vergleichen, in der die Temperatur der Umgebung gleichzeitig mit der im Kalorimeter geändert worden war. Die Durchführung dieses Programms, sowie der Vergleich der Ergebnisse ist weiter unten aufgeführt.

Die zur Messung ausersehene Reaktion war die zwischen Natronhydrat und Schwefelsäure. Diese Reaktion hat den Vorteil der leichten Wiederholbarkeit, und dass eine viel weniger grosse Änderung der Wärmeentwicklung mit der Temperatur statthat, als dies bei vielen andern Reaktionen der Fall ist. Um alle von dieser Seite herrührenden Fehler auszuschliessen, wurde die Maximaltemperatur in allen Fällen ungefähr gleich hoch genommen. Ein geringer Überschuss an Alkali kam zur Verwendung, um von der Zersetzung zu Carbonat herrührende Fehler auszuschliessen.


Fig 2.

Bei einer vorläufigen Versuchsreihe wurde zuerst das geteilte Becherkalorimeter nach Richards und Lamb[1]) benutzt; weil aber mit diesem Apparat die Reaktionsgeschwindigkeit nicht leicht zu regulieren war, kam dann eine andere auf dem gleichen Prinzipe beruhende Form zur Verwendung. Diese Konstruktion wird im Durchschnitt von Fig. 2 gezeigt.

[1]) Proc. Amer. Akad. **40,** 675 (1905).

Das Natronhydrat war in einem grossen Probierrohre enthalten, das mit zwei Öffnungen versehen war, einer oben über dem Flüssigkeitsspiegel und einer andern in der Mitte des Bodens. Diese letztere wurde bis zum Augenblick der Reaktion durch einen Gummistopfen verschlossen, der an einem durch die Achse des Rohres führenden Stabe befestigt war. Noch vor diesem Zeitpunkte wurde das mit verdünnter Säure gefüllte Probierrohr in das Kalorimetergefäss so tief eingetaucht, dass der Säurespiegel in gleiche Höhe zu stehen kam, wie der der verdünnten Alkalilauge in dem Rohr. Wenn man die Reaktion in Gang zu setzen wünschte, entfernte man den Stopfen und tauchte das Rohr noch tiefer ein, so dass beide Öffnungen sich unterhalb des Spiegels befanden. An dem Stopfenhalter angebrachte Schraubenflügel ermöglichten es, die Flüssigkeit durch diese beiden Öffnungen hindurchzutreiben, so dass man die Mischung ganz nach Wunsch schnell oder langsam vollführen konnte. Ein anderer, noch im Kalorimetergefäss befindlicher Schraubenrührer unterstützte das Mischen. Die durch die Reibung beim Rühren entstehende Wärmemenge war, wie gefunden wurde, ganz merklich; da sie aber in jedem Einzelfalle dieselbe war, so ist sie vollständig zu vernachlässigen.

Mit diesem Apparate wurden zuerst Versuche nach jeder der für kalorimetrische Arbeiten üblichen Methoden angestellt. Zwei verschiedene Prozeduren wurden von verschiedenen Experimentatoren vorgenommen; einerseits wurde der Versuch bei etwa Zimmertemperatur in Gang gesetzt und eine grosse endgültige Kühlkorrektion zugefügt, anderseits wurde der Versuch unter Zimmertemperatur begonnen und eine kleine anfängliche Korrektion für Erwärmung abgezogen.

Bei Gelegenheit früherer, in unserm Laboratorium angestellter Versuche war gefunden worden, dass die letztere dieser beiden Methoden konstantere Ergebnisse liefert; und zu der gleichen Überzeugung müssen auch Stohmann und Atwater gelangt sein, da sie dieselbe meistens verwandt haben.

Wegen der geringern Genauigkeit der ersten dieser beiden Methoden wurden nach ihr mehr Versuche angestellt, als nach der zweiten, um den Mittelwerten etwa gleiches Gewicht zu geben.

Unten sind die Ergebnisse der aufeinanderfolgenden Versuche nach diesen zwei Methoden gegeben. Die erste Spalte der Tabelle 2 bezeichnet die Methodik; die zweite die laufende Nummer des Versuchs; die dritte den Temperaturanstieg, wie er sich nach Regnault-Pfaundlers Methode berechnet, jedoch unkorrigiert für thermometrische Nachwirkung; die vierte die Korrektion für die thermometrische Nach-

wirkung, wie sie auf dem eben beschriebenen Wege gefunden wurde; und die fünfte endlich den endgültigen Wert mit allen Korrektionen.

Vorversuche.

Tabelle 2.

Methodik	Nr. des Versuchs	Temperaturanstieg berechn. wie üblich	Korrektion für thermometrische Nachwirkung	Endgültiger Wert	Mittlerer Temperaturanstieg
I.	12	3·382°	— 0·007°	3·375°	
	13	3·385	— 0·007	3·378	3·3747°
	14	3·378	— 0·007	3·371	
II.	15	3·385°	— 0·010°	3·375°	
	16	3·388	— 0·009	3·379	3·3777°
	17	3·386	— 0·007	3·379	
I.	18	3·385°	— 0·007°	3·378°	
	19	3·385	— 0·008	3·377	3·3793°
	20	3·391	— 0·008	3·383	

Es wird bemerkt werden, dass die Korrektion für thermometrische Nachwirkung um 0·008° herum schwankt oder um 0·23 % des gesamten Temperaturanstiegs. Diese thermometrische Nachwirkung war nicht genau dieselbe in allen den Versuchen, weil die Abkühlungsgeschwindigkeit in jedem Einzelfall nicht immer genau die gleiche war.

Weiterhin ist es merkwürdig, dass die beiden Methoden wesentlich die gleichen Ergebnisse liefern; denn der Mittelwert der sechs Bestimmungen nach der ersten Methode ist:

$$3{\cdot}377 \pm 0{\cdot}001^{\circ},$$

während derjenige der drei Bestimmungen nach der zweiten Methode:

$$3{\cdot}378 \pm 0{\cdot}001^{\circ}$$

ist. So bestätigt jede die andere.

Ferner sollte man seine Aufmerksamkeit auf die Tatsache lenken, dass die doppelte Anzahl von Bestimmungen erforderlich war, um einen gegebenen Genauigkeitsgrad nach der ersten Methode zu erreichen, als nach der zweiten, obwohl die Reihen zu kurz sind, um befriedigende Anwendung von der Methode der kleinsten Quadrate zuzulassen.

Nach diesem Vergleich der verschiedenen früher benutzten Berechnungsmethoden und der Korrektion der Ergebnisse mit der neu angebrachten Korrektion für thermometrische Nachwirkung wurde es eine Angelegenheit von grossem Interesse, festzustellen, ob die so erhaltenen endgültigen Ergebnisse identisch sind mit den Werten für dieselbe Reaktion, die nach der neuen Methode unter experimenteller Ausschaltung der Kühlkorrektion gewonnen waren — oder nicht. Die

Ergebnisse dieser neuen, mit noch grösserer Sorgfalt durchgeführten Vergleiche sind unten gegeben.

Da die früher verwandten Lösungen verbraucht waren, wurden neue, weniger konzentrierte hergestellt. Der Apparat wurde auch etwas umgestaltet. Zur Aufnahme der reagierenden Säure diente ein grosses Kalorimeter aus Platin von über ein Liter Fassungsvermögen, und dieses war in einen tiefen Kupferzylinder eingepasst, so dass zwischen ihnen ein ringförmiger Luftraum von nur einigen Millimetern Dicke verblieb. Es ist deutlich, dass dieser Luftmantel so dünn wie möglich genommen werden sollte, um seine Wärmekapazität nach Möglichkeit zu verringern.

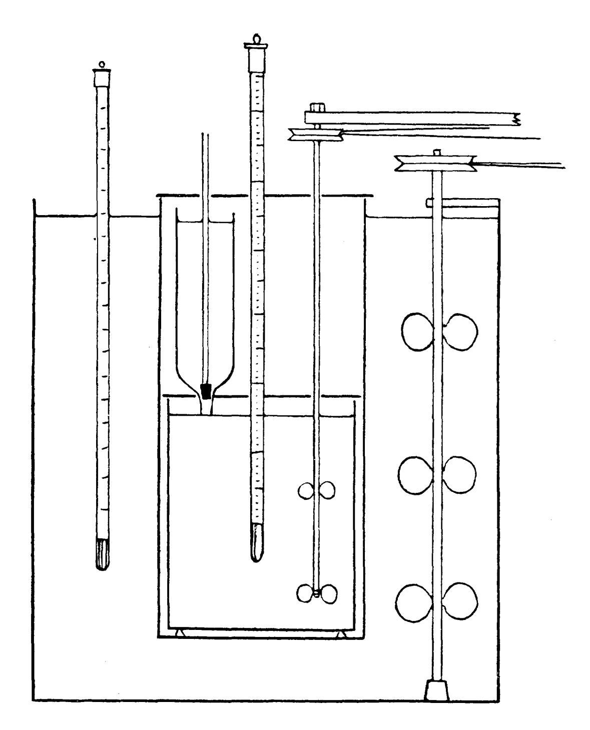


Fig. 3.

Das Kalorimeter war bedeckt mit einem Pappdeckel, der passende Löcher zur Aufnahme von Thermometer, Rührer und Alkaligefäss besass. Dieses letztere wurde in diesem Falle nicht wie früher in das Kalorimeter eingetaucht, sondern ragte darüber hinaus, so dass die Ausflussöffnung gerade die Säure berührte, in die das Alkali auslaufen sollte — eine Änderung, die getroffen wurde, um die Abgabe so schnell wie möglich vollführen zu können. Die Temperaturen von Säure, wie von Alkali wurden mit grosser Sorgfalt abgelesen; und weil Volumen

und Wärmekapazität des letztern klein waren, war es leicht, eine kleine Korrektion für seine Abweichung von der anfänglichen Temperatur anzubringen, wobei die Temperatur der Säure als wahre Anfangstemperatur angenommen wurde. Die nötige kleine Korrektion ist in den untenstehenden Tabellen für jeden Einzelfall gegeben.

Der Kupferzylinder war auf seiner Innenseite hochpoliert. Er wurde tief in ein Wasserbad eingetaucht, dessen Temperatur nach Wunsch konstant erhalten oder auch beliebig verändert werden konnte. Ein zweiter Pappdeckel bewahrte das Alkalirohr vor zufälligen Temperaturschwankungen. Naturgemäss würde es besser gewesen sein, einen Kupferbehälter mit Schutz gegen Änderung der eigenen Temperatur zu verwenden. Diese weitere Verbesserung ist seither sorgfältig erprobt worden.

Dieser Apparat ist schematisch in Fig. 3 gegeben. Ein Blick auf diese wird in Verbindung mit der vorhergehenden Beschreibung zum völligen Verständnis seiner Arbeitsweise genügen.

Es wurden mit ihm zwei Bestimmungsreihen gemacht, eine, bei der die Temperatur des äussern Bades konstant auf einer zwischen der anfänglichen und endgültigen Temperatur gelegenen Temperatur erhalten wurde; und eine zweite, bei der die Temperatur des Bades parallel mit der des quantitativen Bades lief.

Die erste dieser beiden Reihen ist weiter unten zuerst aufgeführt, wobei der korrigierte Temperaturanstieg nach der Formel von Regnault-Pfaundler berechnet wurde:

$$C = nv + \frac{v' - v}{\Theta' - \Theta} + \left(\frac{\Theta_n + \Theta_0}{2} + \sum_1^{n-1} \Theta - N\Theta\right).$$

Nach dieser Formel teilt sich die Reaktion in drei Perioden oder Stufen, nämlich die Anfangsperiode vor dem Reaktionsbeginn, die Reaktionsperiode und die Schlussperiode nach Beendigung der Reaktion.

In diesem Falle ist:

n = 5, die Anzahl der Zeiteinheiten (Minuten) in der Reaktionsperiode.

v = die Geschwindigkeit des Temperaturabfalls in der Anfangsperiode.

v' = die Geschwindigkeit des Temperaturabfalls im Kalorimeter während der Schlussperiode.

Θ_0 = die Temperatur zum Beginn des Temperaturanstiegs.

Θ_1, Θ_2 = Temperaturen während aufeinanderfolgender Minuten.

Θ und Θ' = die mittlern Temperaturen des Kalorimeters während der Anfangs-, bzw. Schlussperiode (lässt sich leicht aus Θ_0 und Θ_5 mit Hilfe von v und v' bestimmen).

Alle nötigen Angaben sind in der Tabelle gemacht, einschliesslich der kleinen Korrektion, die durch die Abweichung des Alkalis von der Anfangstemperatur bedingt ist.

Tabelle 3.

Temperaturanstieg während der Reaktion, auf übliche Weise korrigiert.

	(21)	(22)	(23)	(24)	(25)
Θ_0	1·950°	1·622°	1·542°	1·920°	1·968°
Θ_6	4·718	4·413	4·417	4·739	4·786
$\Theta_5 - \Theta_0$	2·768	2·791	2·875	2·819	2·818
v	0·0036	— 0·0002	— 0·0068	— 0·0042	— 0·0140
v'	0·0184	0·0168	0·0086	0·0132	0·0126
Grösse der Parenthese in der Formel	12·6	12·7	13·0	13·0	12·6
$v' - v$	0·0148	0·0170	0·0154	0·0174	0·0266
$\Theta' - \Theta$	2·716°	2·750°	2·870°	2·796°	2·822°
Gesamte Kühlkorrektion	0·087	0·077	0·036	0·061	0·049
Korrektion für das Alkali	+ 0·017	— 0·005	— 0·032	— 0·013	0·000
Korrigierter Anstieg	2·872°	2·863°	2·879°	2·867°	2·867°

Nach der vorstehenden Beweisführung muss der in der letzten Zeile dieser Tabelle aufgeführte Temperaturanstieg etwas zu hoch sein, und zwar wegen des Nachhinkens des Thermometers vor und nach dem Versuch. Um die Grösse dieser Abweichung zu bestimmen, wurde die Nachwirkung der Thermometer genau untersucht (wie bereits auf den Seiten 553—554), sowohl für grossen Temperaturabfall, wie für geringen, und zwar unter genau den gleichen Versuchsbedingungen für Rühren, wie in den vorhergehenden Versuchen. Auf diese Weise wurden übereinstimmende Ergeb-

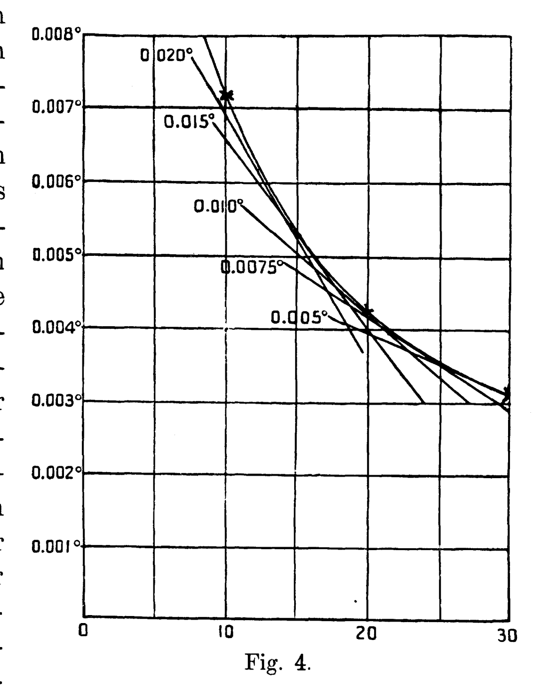


Fig. 4.

nisse erhalten, deren Mittelwerte in der beistehenden Kurve (Fig. 4) aufgetragen sind.

Über die Nachwirkung der in den vorstehenden Versuchen benutzten Thermometer.

Die nach dem Eintauchen des schwach erwärmen Thermometers verstrichene Zeit ist in Sekunden als Abszisse aufgetragen; die Nachwirkung des Thermometers als Ordinate in Intervallen von Tausendstel Graden. Die Kurve stellt den Mittelwert vieler Zahlen dar. An ihr sind Tangenten gezogen, die verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeiten entsprechen, ausgedrückt in Bruchteilen von Graden für die Minute. Von diesen Tangenten stammt die untenstehende Tabelle 4 her.

Tabelle 4.

Abkühlungsgeschwindigkeit pro Minute	Nachwirkung des Thermometers
0·030	0·0076°
0·020	0·0058°
0·015	0·0051°
0·010	0·0042°
0·0075	0·0038°
0·0050	0·0031°

Wie zuvor, wurde die Nachwirkung des Thermometers, sowohl für Ablesungen zu Beginn, wie zum Schluss, durch Ziehen einer Tangente an die Kurve C, unter einem Winkel, der durch v, bzw. v', die Abkühlungsgeschwindigkeiten, bestimmt ist, gefunden. Die Ergebnisse dieser graphischen Bestimmung sind in der Tabelle 5 gegeben.

Tabelle 5.

Korrektion von Resultaten für thermometrische Nachwirkung.

Temperaturanstieg (*Regnault-Pfaundler*) in C.°	Nachwirkung des Thermometers in C.°			Korrigierter Temperaturanstieg in C.°
	zu Anfang	zum Schluss	im ganzen	
2·872	— 0·002	+ 0·006	0·004	2·868
2·863	± 0·000	+ 0·006	0·006	2·857
2·879	+ 0·004	+ 0·004	0·008	2·871
2·867	+ 0·003	+ 0·005	0·008	2·859
2·867	+ 0·001	+ 0·005	0·006	2·861
2·870	—	—	0·0064	2·863

Es ist also das mittlere Ergebnis niedriger als das nach Regnault-Pfaundler berechnete, und zwar um 0·0064°, d. h. um 0·22 %.

Nachdem so ein befriedigender Wert nach der einen Methode erhalten worden war, wurde es sehr interessant, die zweite Reihe nach der Methode des Erwärmens der Umgebung durchzuführen, um zu er-

fahren, ob diese das gleiche Ergebnis liefern würde oder nicht. Zu diesem Zwecke wurde die im äussern Kalorimetermantel untergebrachte verdünnte Säure durch einen wirksamen Rührer stark umgerührt, und im Augenblick des Versuchs in ihn ein Becherglas voll Alkali in geeigneter Menge sehr schnell hineingeschüttet. Die Temperaturen innen und aussen waren derart gewählt, dass die Endtemperaturen an fast, wenn nicht ganz stationären Thermometern abzulesen waren, deren Nachwirkung man vernachlässigen konnte. Dass dies gut durchführbar sei, musste die Aussentemperatur etwas höher, als die endgültige Innentemperatur sein, auf Grund der teilweise ungeschützten Oberseite des Kalorimeters. Die Anfangs- und die Endtemperatur waren ungefähr die gleichen wie vorher, und alle andern Versuchsbedingungen wurden unverändert belassen. Die Verarbeitung der Ablesungen ist viel einfacher als zuvor, weil es nur nötig ist, Anfangs- und Endtemperatur, sowie die Korrektion für die Temperaturabweichung des in das innere Gefäss gebrachten Alkalis anzugeben. Und selbst diese letztere hätte weggelassen werden können, wenn man sich etwas mehr Zeit genommen hätte, und es vor dem Versuche die Anfangstemperatur der Säure hätte annehmen lassen. Die endgültige Temperatur wurde mit Θ_3 bezeichnet, da sie ja in drei Minuten erreicht wurde.

Tabelle 6.
Mit neuer experimenteller Methodik bestimmter Temperaturanstieg.

	(26)	(27)	(28)	(29)	(30)
Θ_0	1·658	1·665	1·851	1·503	1·798
Θ_3	4·520	4·540	4·699	4·333	4·668
Korrektion für das Alkali	0·000	— 0·013	+ 0·012	+ 0·022	— 0·007
$\Theta_3 - \Theta_0$	2·862	2·862	2·860	2·852	2·863

Der mittlere Temperaturanstieg ist deshalb nach diesen Versuchen $2{\cdot}860 \pm 0{\cdot}001$, während der in der frühern Reihe erhaltene $2{\cdot}863 \pm 0{\cdot}002$ war. So liefern die beiden Versuchsreihen unter Anbringung aller Korrektionen Ergebnisse, die voneinander um nicht mehr abweichen, als die Summe ihrer wahrscheinlichen Fehler beträgt; und der Mittelwert nach der neuen Methode besitzt nur einen halb so grossen wahrscheinlichen Fehler, wie der nach der alten Methode gewonnene.

Wenn es auch natürlich richtig ist, dass eine solche Übereinstimmung zufällig sein kann, so kommt uns doch eine solche Erklärung unwahrscheinlich vor.

Dass diese beiden Methoden, von denen jede einzeln sichtlich befriedigend arbeitet, sich auf denselben Wert einen, das gibt diesem

Werte ein solches Übergewicht, dass man ihn als den richtigen wohl ansehen darf. Wenn dies der Fall ist, so sind nahezu alle kalorimetrischen Ergebnisse, die jemals veröffentlicht wurden, und bei denen beträchtliche Abkühlungs- oder Erwärmungsgeschwindigkeiten eingeschlossen sind, inkorrekt berechnet worden.

In Fällen, wo die Geschwindigkeit der Abkühlung oder Erwärmung sehr klein ist, wie in der prächtigen Arbeit von Fischer und Wrede[1]), wird der Fehler vermutlich so klein, dass er zu vernachlässigen ist.

Es ist uns ein Vergnügen, unserer Verpflichtung gegenüber dem Rumford-Fond der Amerikanischen Akademie der Künste und Wissenschaften wegen des in dieser Untersuchung verwandten Apparates Ausdruck zu verleihen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Abänderung eines der von Richards und Lamb benutzten Modells beschrieben, das eine sorgfältigere Regulierung der Reaktionsgeschwindigkeit gestattet.

2. Es wurde gezeigt, dass das Nachhinken des Thermometers hinter der Temperatur von einer selbst nur schwach sich abkühlenden oder erwärmenden Umgebung einen merklichen Fehler für die Schätzung der Temperatur der Umgebung bedingt.

3. Ferner wurde gezeigt, wie diese Nachwirkung sich leicht bestimmen und eine bequeme Korrektion dafür sich anbringen lässt.

4. Es wurde gezeigt, dass eine neue Methodik zur völligen Vermeidung dieser und aller andern Kühlkorrektionen für kalorimetrische Arbeiten darin besteht, dass man systematisch die Temperatur der Umgebung mit gleicher Geschwindigkeit und in gleichem Grade ändert, wie die im Kalorimeter es tut.

5. Diese Methode gibt, wie an mehrern Versuchsreihen gezeigt wird, konstantere Ergebnisse, als die alte Methode der Berechnung.

6. Weiterhin wird gezeigt, dass sie wesentlich denselben Wert für die adiabatische Temperatursteigerung ergibt, den die alte Methode verlangt, falls diese für die thermometrische Nachwirkung korrigiert wird.

7. Aus diesen Gründen wird es wahrscheinlich, dass bei einem kalorimetrischen Versuche das richtige Ergebnis nur mit Hilfe der einen oder der andern dieser neuen Methoden oder sonst einer Methode der Art, wie sie von Richards und Lamb vorgeschlagen wurde, finden lässt.

[1]) Sitzungsberichte der königl. Preuss. Akad. **20**, 687 (1904).

Über die physikalische Chemie der Toxin-Antitoxinreaktion, unter besonderer Berücksichtigung der Neutralisation von Lysin durch Antilysin.

Von

J. A. Craw[1]),

Research Student, Lister Institute of preventive Medicine.

Ehrlich kam (1898, 1903) zu dem Schlusse, dass das durch den Diphtheriebacillus abgeschiedene Toxin durch Diphtherieantitoxin neutralisiert werde, etwa wie eine Säure durch eine Base neutralisiert wird. Der Verlauf dieser Neutralisation scheint das Vorhandensein verschiedener giftiger Substanzen und ungiftiger Formen derselben Substanzen in der giftigen Flüssigkeit anzuzeigen, die nacheinander durch das allmähliche Hinzufügen des Antitoxins neutralisiert werden. Nach völliger Neutralisation der verschiedenen Toxine verbleibt noch ein Stoff — Toxon —, der die Eigenschaft hat, diphtheritische Paralyse zu verursachen und auch Antitoxin zu neutralisieren vermag. Ähnliche Konstitutionen sind von Ehrlich und seinen Schülern andern giftigen Flüssigkeiten zugeschrieben worden, und auch den aus gewissen Bakterienkulturen hergestellten hämolytischen Filtrationen oder Lysinen.

Im Gegensatz hierzu gelangten Arrhenius und Madsen (1902, 1904) zu dem Schlusse, dass die Toxin-Antitoxinreaktion ganz analog der Wirkung einer Säure auf einen Alkohol verlaufe, und dass die Gesetze der chemischen Massenwirkung, die für die letztere gelten, sich ebenso gut auf die erstere anwenden lassen. Von der Hauptreaktion wird angenommen, dass sie zwischen nur zwei Stoffen umkehrbar sei, nämlich Toxin und Antitoxin, und ferner dass, wenn das System sein Gleichgewicht eingestellt hat, ein Bruchteil vom Toxin, wie vom Antitoxin frei bleibt. Die Toxinwirkung schreiben sie einer Spur freien Toxins zu. Die abgeleiteten numerischen Beziehungen sind in ungefährer Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen, die

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von Wa. Ostwald.

sie an Gleichgewichten zwischen Toxinen und Antitoxinen, und auch zwischen Lysinen und Antilysinen machten. Nernst (1904) hat jedoch betont, dass die Gesetze der Massenwirkung sich nicht auf diese Reaktionen anwenden lassen.

Bordet (1903) gab der Ansicht Ausdruck, dass die Bindung von Toxin durch Antitoxin ähnlich der Fixierung eines Farbstoffs durch ein Gewebe sei, und der Verfasser hat gezeigt, dass diese Auffassung mit den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Antikörper im allgemeinen vereinbar ist (1905).

Die zwei von Arrhenius und Madsen am gründlichsten untersuchten Stoffe, nämlich Diphtherietoxin und Tetanuslysin, gestatten keine genaue Bestimmung. Die Abschätzung des freien Diphtherietoxins wird dadurch unsicher gemacht, dass man sich auf Tierversuche verlassen muss, und Tetanuslysin ist an und für sich ein höchst unbeständiger Körper. Todd (1902) entdeckte jedoch ein verhältnismässig stabiles Lysin in dem Filtrate aus Kulturen des *Bacillus megatherium*, und es glückte ihm, für denselben ein sehr starkes Antilysin herzustellen. Er wies nach, dass in der Konstitution dieses Lysin dem Tetanuslysin und dem Diphtherietoxin ähnele. Ich bemühte mich deshalb, festzustellen, inwieweit die verschiedenen Ansichten auf die Beziehungen zwischen Megatheriumlysin und Antilysin sich anwenden liessen. Dr. G. Dean hatte die Freundlichkeit, das von Dr. Todd hergestellte Antilysin zu meiner Verfügung zu stellen. Ich möchte hier meiner tief empfundenen Dankbarkeit gegen Herrn Dr. G. Dean für seine freundliche Kritik und mannigfaltigen Ratschläge, wie gegen Herrn Dr. C. J. Martin für seine Beratung bei den Filtrierversuchen, Ausdruck verleihen.

Über den benutzten hämolytischen Index.

Dass die hämolytische Wirkung immer der zugefügten Lysinmenge proportional sei, erscheint mehr als zweifelhaft, folglich sind die berechneten Konzentrationen an freiem Lysin nicht gegeben worden.

Wenn jedoch die hämolytische Kraft zweier Lösungen desselben Lysins in Gegenwart einer beträchtlichen Konzentration von Antilysin, nicht sehr unterschiedlich ist, so sind die Kräfte näherungsweise proportional den vorhandenen Mengen freien Lysins. Die hämolytische Kraft einer Flüssigkeit wurde bestimmt, indem 1 ccm von ihr zu 2 ccm einer 2·5 %igen Aufschwemmung von ausgewaschenen Meerschweinchenblutkörperchen in 0·8 %ige Salzlösung gegeben wurde, und die Mischung drei Stunden lang auf 37° erwärmt wurde.

Dann wurde die Flüssigkeit im Eisschranke stehen gelassen, bis die Blutkörperchen sich genügend zu Boden gesetzt hatten, um die Entfernung von 1 ccm der überstehenden Flüssigkeit zu gestatten. Hierauf wurde die Farbintensität der Flüssigkeit mit der der gefärbten Skala aus einem Hämoglobinometer nach von Fleischl verglichen. Durch Benutzung eines mit Kaliumchromat angefärbten Papiers an Stelle der gewöhnlichen weissen Beleuchtung lässt sich der Farbunterschied zwischen Hämoglobin und Skala sehr vermindern, und Tageslicht sich zu dem Vergleich heranziehen. Es wurde nur der Teil der Skala zwischen den Nummern 30 und 70 benutzt; wenn die Flüssigkeit zu konzentriert war, so wurden Verdünnungen hergestellt, um sie zwischen diese Grenzen zu bringen.

Die Skala wurde mit Hilfe verschiedener Verdünnungen derjenigen Flüssigkeit geeicht, die man erhält, wenn 1 ccm Lysin 2 ccm von 2·5%igen Blutkörperchen in Salzlösung vollständig hämolysieren. Die Farbintensität dieser Flüssigkeit wurde mit dem Index 100 versehen, und die unten gegebenen hämolytischen Indizes beziehen sich auf diese Färbung als Norm. Der beim Bestimmen der Färbung zutage tretende Versuchsfehler wurde zu weniger als 1% der Normalfärbung bestimmt.

Im folgenden bedeutet eine „teilweise neutralisierte“ Mischung von Lysin und Antilysin eine Flüssigkeit, die unter normalen Bedingungen eine deutliche Hämolyse aufweist; eine „neutrale“ Mischung ergibt innerhalb dreier Stunden keine Hämolyse, würde aber nach vier Stunden schon schwach hämolysieren; eine „überneutralisierte“ Mischung enthält eine grössere Menge Antilysin, als eine neutrale Mischung.

Über die Gegenwart von freiem Lysin und freiem Antilysin in Mischungen, die bereits das Gleichgewicht erreicht haben. Methodik: Filtrieren durch Gelatine.

Die zur Verwendung gelangende Methodik war die von C. J. Martin (1896), die von Martin und Cherry (1898) bei ihrer Untersuchung über die Beziehungen zwischen Diphtherietoxin und Antitoxin angewendet wurde. Die untersuchten Flüssigkeiten wurden durch einen konstanten Luftüberdruck von 100 Atmosphären durch Filter nach Pasteur-Chamberland gepresst, die mit fester Gelatine gefüllt waren, und jedes Filtrat wurde sukzessive in Fraktionen von etwa 4 ccm entfernt. Die hämolytische Kraft dieser Filtratfraktionen, des im Filter zurückgebliebenen Flüssigkeitsrückstandes, und der ursprünglichen eingebrachten Flüssigkeit wurde dann in der oben beschriebenen Weise bestimmt.

Lysin.

Wenn eine schwache Lysinlösung durch ein aus 15 %iger Gelatine hergestelltes Filter gelassen wurde, so ergab das Filtrat nur eine geringe oder gar keine hämolytische Wirkung, wenn man aber die Konzentration der Gelatine auf 9 % verminderte und eine stärkere Lysinlösung verwandte, so zeigten sich die so gewonnenen Filtrate stark hämolytisch. Die ersten paar Fraktionen übten praktisch keine Wirkung auf die Blutkörperchen aus; die hämolytische Kraft der folgenden Fraktionen nahm zuerst schnell zu, um dann langsamer einen ziemlich konstanten Wert zu erreichen, der näherungsweise dem der eingebrachten ursprünglichen Lysinlösung gleich war. Die Gelatine erwies sich auch als stark hämolytisch, während die Ausgangsgelatine keine Wirkung auf rote Blutkörperchen hatte. Es wurden auch Zylinder aus 15-, 11-, 9- und 7·5 %iger Gelatine benutzt, und die rückbleibenden Flüssigkeiten zeigten in jedem Einzelfalle eine grössere hämolytische Wirkung, als die Ausgangslösung, wobei der Unterschied gleichsinnig mit dem Steigen des Prozentgehalts an Gelatine ging. Das Gelatinefilter ist ersichtlich für Wasser durchlässiger als für Lysin. Es wurde gefunden, dass ähnliche Konzentrationsbeziehungen bei der Filtration von Kristalloiden und niedern Kolloiden statthaben, aber das Filter liess beträchtliche Unterschiedlichkeiten in seiner Durchlässigkeit für verschiedene kristalloide Stoffe erkennen[1].

Antilysin.

In einer 5 %igen Lösung von Antilysin in Salzlösung liess sich nach dem Filtrieren auch nicht die Spur einer antihämolytischen Wirkung in den Filtraten feststellen. In dieser Beziehung verhält sich also das Antilysin wie ein typisches Kolloid — bei kolloidalem Eisenhydroxyd z. B. wurde gefunden, dass es beim Filtrieren selbst konzentrierter Lösungen fast vollständig durch die Gelatine zurückgehalten wird, wenn man unter konstantem Drucke filtriert. Es ist von Wichtigkeit zu bemerken, dass beim plötzlichen Erniedrigen des Druckes der konzentrierte Inhalt der Gelatine in das Filtrat gespritzt wird, gleichgültig, ob es sich um ein Kristalloid oder Kolloid handelt. Das Filter zeigte eine beträchtliche Durchlässigkeit für typische Kolloide, besonders für solche, die die Gelatine färbten, doch wurde im ganzen diese Art Stoffe in höherm Grade zurückgehalten, als Kristalloide.

---

[1]) Vgl. auch E. W. Reid, 1901.

Mischungen.

Die Mischungen von Lysin und Antilysin wurden dadurch auf den Gleichgewichtszustand gebracht, dass man sie vor dem Filtrieren auf 37° erwärmte. Sie umfassten schwach hämolytische Flüssigkeiten (Nr. 1, 2 und 3, Tabelle 1), neutrale Flüssigkeiten, d. h. Mischungen, die in der Normalzeit keine Hämolyse zeigten (Nr. 4), und Flüssigkeiten, die einen grossen Überschuss an Antilysin enthielten (Nr. 5 und 6).

Die Nr. 1, 2 und 3 hatten genau die gleiche Zusammensetzung, d. h. gleiche Volumina Lysinlösung von gleichem Wirkungsgrade, und 5%ige Lösung von Antilysin in Salzlösung. Nr. 1 war eine Stunde lang auf 37° erhitzt, und dann eine Stunde lang auf 10° erhalten worden. Nr. 2 und 3 waren drei Stunden lang auf 37° erwärmt und dann 18 Stunden lang bei 10° stehen gelassen[1].

Nr. 4 bestand aus gleichen Volumina einer 1%igen Lösung von Lysin, das durch Ammoniumsulfat ausgefällt worden war, und einer 5%igen Lösung von Antilysin in Salzlösung. Nr. 5 enthielt ein Volumen einer 1%igen Lysinlösung auf zwei Volumina 5%igen Antilysins und Nr. 6 ein Volumen 1%igen Lysins auf vier Volumina 5%igen Antilysins. Die Nr. 4, 5 und 6 wurden drei Stunden lang auf 37° erwärmt, eine Stunde lang bei 10° abgekühlt und dann filtriert.

Untersuchung der Filtrate auf die Gegenwart von Lysin.

Die letzten Fraktionen des Filtrats von Nr. 1 zeigten eine Spur Hämolyse, die entsprechenden Fraktionen von Nr. 2 und 3 waren fraglos hämolytisch.

Die Filtrate der Nr. 4, 5 und 6 verursachten ebenso, wie die ursprünglichen eingebrachten Flüssigkeiten, keine Hämolyse.

Untersuchung der Gelatine auf die Gegenwart von Lysin.

Nach dem Filtrieren wurde die Gelatine der Filter 1—6 bei 37° geschmolzen, und sie war in allen Fällen sehr hämolytisch, während die Ausgangsgelatine in der Normalzeit keine hämolytische Wirkung zeigte.

Untersuchung der Flüssigkeitsrückstände auf die Gegenwart von Lysin.

Die zurückbleibenden Flüssigkeiten waren in allen Fällen entschieden hämolytisch, wie aus Tabelle 1 ersehen werden kann.

[1] Der Versuch Nr. 3 wurde dreissig Tage nach Ausführung der Versuche 1 und 2 angestellt, und die Übereinstimmung der erhaltenen hämolytischen Werte bestätigt die Konstanz des Lysins.



Dieses Wachstum der hämolytischen Kraft war für die Nr. 1, 2 und 3 nach den oben für das Filtrieren von reinem Lysin gegebenen Resultaten zu erwarten und ist einfach eine Konzentrationswirkung, die sich auch durch Entfernung des Wassers auf anderm Wege erreichen liesse, z. B. durch Verdampfung bei Unterdruck. Höchst bemerkenswert erscheint aber das Ergebnis unter der Erwägung, dass Nr. 4 eine neutrale Mischung, und die Nr. 5 und 6 sogar höchst überneutralisierte Mischungen sind.

Kontrollfiltrationen reiner Salzlösung liessen keine hämolytische Kraft, weder im Filtrat, noch im Rückstand, der Ausgangslösung oder der Gelatine erkennen, so dass die oben erhaltene Hämolyse sicherlich nicht durch vom Apparat herrührende Verunreinigungen bedingt gewesen sein konnte.

Es konnte nachgewiesen werden, dass die hämolytische Kraft der Rückstände und der Gelatine durch freies Megatheriumlysin bedingt war, denn die hämolytische Kraft liess sich in allen Fällen durch Hinzufügen einer genügenden Menge Antilysin völlig neutralisieren. So ergab z. B. 1 ccm des Rückstandes von Nr. 1 mit dem Index 38·6 zusammen mit 1 ccm 5%igem Antilysin, direkt zur

Tabelle 1.

Gemischte Flüssigkeiten	Flüssiges Lysin *Kxii* Antilysin, 5%ig in Salzlösung						Gefälltes Lysin, 1%ig in Salzlösung Antilysin, 5%ig in Salzlösung							
Nr. des Versuchs	1		2		3		4		4a		5		6	
Volumenverhältnis von Lysin zu Antilysin	1:1		1:1		1:1		1:1		—		1:2		1:4	
Temperatur und Zeitdauer der Berührung	37° 1 Stde. 10° 1 Stde.		37° 3 Stdn. 10° 18 Stdn.		37° 3 Stdn. 12° 18 Stdn.		37° 3 Stde. 10° 1 Stde.		37° 2½ Stdn. 10° 1 Stde.		37° 3 Stdn. 10° 1 Stde.		37° 3 Stdn. 10° 1 Stde.	
	Vol. in ccm	Häm. Index	Vol. in ccm	Häm. Index	Vol. in ccm	Häm. Index	Vol. in ccm	Häm. Index	Vol. in ccm	Häm. Index	Vol. in ccm	Häm. Index	Vol. in ccm	Häm. Index
Letzter Bruchteil des Filtrats	5	1·0	4	7·7	16	4·5	4	0	4	0	4	0	4	0
Gesamtes Filtrat	75	0·5	63	6·3	72	2·8	54	0	62	0	48	0	35	0
Rückstand	40	38·6	35	41·3	37	38·2	33	31·2	33	27·8	42	21·6	15	20·1
Gelatine	—	100	—	100	—	100	—	100	—	100	—	100	—	100
Ursprüngliche Mischung	120	16·8	105	24·3	112	16·8	98	0	100	0	100	0	62·5	0

Blutprobe gefügt, einen hämolytischen Index von 8·4; während dieselbe Mischung, vor dem Zufügen zur Blutprobe eine Stunde lang auf 37° erwärmt, 1·8 als Index ergab. Weiter bedingte $^1/_2$ ccm der Gelatine von Nr. 1 völlige Hämolyse (Index 100), während einstündiges Erwärmen auf 37° mit 1 ccm 5%iger Antilysinlösung diesen Wert auf 25 reduzierte. Hiernach ist also in den Rückständen freies Lysin vorhanden, und da ja die Filtration in weniger als zwei Stunden und bei einer Temperatur von 10° durchgeführt wurde — bei der ja die Reaktionsgeschwindigkeit ungemein niedrig ist —, so kann während der Filtration keine nennenswerte Freisetzung oder Dissociation von Lysin stattgehabt haben. Es folgt deshalb, dass freies Lysin in neutralen und sehr überneutralisierten Mischungen von Lysin und Antilysin vorhanden ist, und dass das freie Lysin während der Filtration teilweise entfernt wird.

Das Vorhandensein von freiem Antilysin in teilweise neutralisierten und neutralen Mischungen.

Die Flüssigkeitsrückstände der Versuche 1—6 zeigten etwas kleinere hämolytische Indizes, wenn sie die Nacht über bei 10° stehen gelassen worden waren, und nach einstündigem Erwärmen auf 37° war ihre hämolytische Kraft deutlich noch weiter gesunken. Dieses wird durch folgenden Versuch gut verdeutlicht.

1 ccm des Rückstandes von Nr. 1 (Index 38·6) zusammen mit 1 ccm Salzlösung ergab direkt der Blutprobe unterworfen, einen hämolytischen Index von 35, während die gleiche Mischung nach einstündigem Erwärmen auf 37° vor dem Zufügen zur Blutprobe einen Index von nur 23·4 ergab. Dies Verhalten deutet darauf hin, dass bei den Nrn. 5 und 6 die Filtration — die einen Konzentrationszuwachs von freiem Lysin oder Antilysin durch Wasserverdrängung bedingt — eine weitere Reaktion im Gefolge hat, deren Geschwindigkeit bei 10° gering, bei 37° aber beträchtlich grösser ist. Da diese Erscheinung allen Rückständen gemeinsam ist, so folgt daraus — falls die obige Erklärung richtig ist — dass freies Antilysin in allen Fällen vorhanden ist, und besonders, dass es in den Ausgangsmischungen vorhanden gewesen sein muss. Da Nr. 1, 2 und 3 aber hämolytische Mischungen sind, und Nr. 4 neutral war, so weist dies auf den Schluss, dass freies Antilysin in teilweise neutralisierten und neutralen Gemischen vorhanden ist, ebenso wie in überneutralisierten Mischungen.

Dieser Schluss wird noch dadurch gefestigt, dass sowohl die ursprüngliche Mischung, wie auch der Rückstand von Nr. 3 eine grosse

Fähigkeit zu neutralisieren aufwiesen, wenn frisches Lysin zugefügt wurde, wie von den folgenden Versuchen gezeigt wird.

Zu einer Reihe von Röhren, die je einen Kubikzentimeter der ursprünglichen, hämolytischen, im Gleichgewicht befindlichen Mischung enthielten, wurden allmählich wachsende Mengen von Lysin zugefügt. Die gleichen Lysinmengen wurden einer zweiten Reihe zugefügt, die je einen Kubikzentimeter des Rückstands von Nr. 3 enthielten, und ferner noch einer dritten Reihe, in der sich je ein Kubikzentimeter Salzlösung befand. Dann wurde das Versuchsblut zu jedem gebracht und die Röhren nach dem Mischen drei Stunden lang bei 37° stehen gelassen. Die so erhaltenen hämolytischen Indizes sind in Tabelle 2 aufgezeichnet.

Tabelle 2.

Zugefügtes Lysin K_{XII} in ccm	Hämolytische Indizes				
	Salzlösung	Ursprüngliche Mischung Nr. 3	Flüssiger Rückstand Nr. 3	Ursprüngliche Mischung Zunahme	Flüssiger Rückstand Zunahme
0	0	25	48·2	—	—
0·0001	0	25	48·2	0	0
0·001	0	25	48·2	0	0
0·01	2·3	25	48·2	0	0
0·1	100	33·2	55·0	8·2	6·8
0·2	100	41·4	59·1	16·4	10·9
0·3	100	50·9	63·2	25·9	15·0
0·4	100	59·1	67·2	34·1	19·0

Ersichtlich hatte die ursprüngliche Mischung einen sehr beträchtlichen Teil des zugefügten Lysins neutralisiert, denn 0·1 ccm Lysin bedingt in Salzlösung völlige Hämolyse (Index 100), während 0·3 ccm in der Mischung nur die halbe Wirkung hervorbringen (Index 50·9). Obwohl der Rückstand für sich stärker hämolytisch als die Ausgangsmischung ist, so weist er doch einen höhern Neutralisationswert auf, als diese, wie sich aus dem Verhältnis der Zunahmen in Tabelle 2 erkennen lässt. Wenn die hämolytischen Indizes von Gemischen, die, wie die oben untersuchten, eine grosse Konzentration Antilysin enthalten, annähernde Masse für das vorhandene freie Lysin sind, so ist sowohl für die Ausgangslösung, wie für den Rückstand die Menge des zugefügten Lysins, die frei verbleibt, ungefähr proportional der zugefügten Lysinmenge. Die Menge zugefügten Lysins, die im Ausgangsgemisch frei bleibt, ist annähernd doppelt so gross, wie die im Rückstande frei vorhandene, was mit dem Schlusse übereinstimmt, dass das freie Antilysin in diesem letztern in grösserer Konzentration zugegen ist, als in dem vorigen.

Über die Umkehrbarkeit der Reaktion.

Die Umkehrbarkeit der Reaktion würde erwiesen sein, wenn nach dem Entfernen von freiem Lysin die Verbindung von Lysin und Antilysin sich spalten würde, so dass mehr freies Lysin entstände. Anderseits würde die Reaktion nicht umkehrbar sein, wenn kein Lysin in Freiheit gesetzt wird. Im Falle der Umkehrbarkeit der Reaktion wird die Dissociationsgeschwindigkeit wahrscheinlich gleichsinnig mit dem Steigen der Temperatur schnell zunehmen. Es wurde die Temperatur 37° gewählt, weil sie zweckmässig für den Nachweis der Umkehrbarkeit ist, falls eine solche überhaupt vorhanden ist.

Die zur Verwendung gelangenden Methoden waren: a. Filtration durch Gelatine und b. Diffusion durch Gelatine.

a. Filtration durch Gelatine.

Die praktisch gleiche Konzentration an freiem Lysin in den Rückständen der Versuche 5 und 6 (Tabelle 1) könnte von der Umkehrbarkeit der Reaktion herrühren. Um dies zu untersuchen, wurde der Rückstand von Nr. 4 (Index 31·25) mit Salzlösung bis zum Volumen des Ausgangsgemisches b. aufgefüllt und $2^1/_2$ Stunden lang auf 37° erwärmt. Nach nochmaligem Filtrieren, bis der neue Rückstand das gleiche Volumen hatte wie der alte, wurde der hämolytische Index zu 27·8 bestimmt[1]). Beim Wiederholen dieser Behandlung wurde festgestellt, dass der hämolytische Index sich innerhalb der Versuchsfehler nicht änderte. Die aus den Filtern entnommene Gelatine war stark hämolytisch (Index 100). Wenn nun nur das freie Lysin des ersten Rückstands verfügbar gewesen wäre, d. h. $33 \times 31{\cdot}25 = 1031$ „hämolytische Einheiten", dann würde — da ja die Filtration 300 „Einheiten" oder mehr entfernt — der zweite Rückstand keinen höhern Index gehabt haben können, als:

$$\frac{1031 - 300}{32{\cdot}5} = 22{\cdot}5,$$

und der dritte Rückstand 13. Es würde daraus erhellen, dass ein Teil des scheinbar gebundenen Lysins beim Erwärmen auf 37° frei geworden ist.

Aus diesen Gründen komme ich zu dem Schlusse, dass *in einem neutralen Gemisch die Reaktion bei 37° zum mindesten teilweise umkehrbar ist.*

[1]) Vgl. Tabelle 1, Nr. 4A.

b. Versuche über das Diffundieren von Lysin und Antilysin durch Gelatine.

Dr. G. Dean riet mir freundlicherweise eine Aufschwemmung von roten Blutkörperchen in Gelatine als zweckmässigen Anzeiger für die Diffusion von Lysin an. Bei der Anwendung dieser Methode fand ich, dass es notwendig war, das Lysin von einer festen Gelatineschicht aus in die feste Gelatineaufschwemmung diffundieren zu lassen, denn wenn man normale Salzlösung allein über eine 2·5 %ige Aufschwemmung von Blutkörperchen in 9 %iger Gelatine schichtet, so hat Hämolyse statt. Diese schreitet von der Oberfläche nach unten fort, und zwar mit einer Geschwindigkeit, die sich nicht ändert, wenn statt der Salzlösung eine starke Lysinlösung verwandt wird. Um diese Wirkung zu vermeiden, die vermutlich eine Aufsaugeerscheinung darstellt, wurde das gefällte Lysin in 9 %iger Gelatine bei etwa 37° aufgelöst und auf stark gekühlte Säulen aus 9 %iger blutkörperchenhaltiger Gelatine aufgegossen. Nun wurde eine Geschwindigkeit der Hämolyse erhalten, die mit abnehmender Lysinkonzentration sank und überhaupt nicht statt hatte, wenn Salzlösung in Gelatine zur Verwendung kam. Das Fortschreiten der Diffusion wird durch eine Zone transparenter Gelatine verdeutlicht, die von dem befreiten Hämoglobin gefärbt ist, und durch eine zweite Zone, in der teilweise Hämolyse bereits stattgehabt hat, welche dann ziemlich scharf gegen die unhämolysierte und trübe Suspension abgegrenzt ist. Die Versuche wurden bei etwa 13° ausgeführt. Die Gelatinesuspensionen waren in Röhren von 1 cm Durchmesser und 10 cm Länge enthalten. Das Probevolumen der überstehenden Flüssigkeiten betrug 1 ccm.

Lysin.

Die Geschwindigkeit, mit der die Hämolyse von der Oberfläche aus fortschritt, nahm ab, wenn die Konzentration von Lysin von 1 bis auf 0·0625 % verringert wurde; bei geringern Konzentrationen aber, bis herab auf 0·0078 %, ergab sich fast die gleiche Wirkung wie bei 0·0625 %[1]). Für geringe Konzentrationen ist also die Geschwindigkeit der hämolytischen Wirkung unabhängig von der Menge des Lysins. Kontrollversuche mit Salzlösung liessen nicht die Spur von Hämolyse erkennen.

Antilysin.

Es wurde eine 2 mm hohe Schicht der Gelatine—Blutaufschwemmung über eine Gelatinesäule geschichtet, die 1 % Antilysin enthielt,

[1]) Vgl. Tabelle 3.

und nach 40stündigem Stehen bei 18° wurde eine weitere Gelatineschicht von 0·5% Lysingehalt übergeschichtet. Das Blut war völlig hämolysiert, während in einem Parallelversuch mit Gelatine—Salzlösung keine Hämolyse stattgehabt hatte. Wenn nun aber Antilysin mit der Gelatineaufschwemmung vermischt wurde, so dass dessen Konzentration 2·5% betrug, so wurde gefunden, dass diese mit einer andern Gelatineschicht von 0·5% Lysingehalt auch nicht die Spur von Hämolyse in vier Stunden ergab. Hieraus folgt, dass das Antilysin beim ersten Versuche nicht in einer Konzentration von 2·4% anwesend gewesen sein kann, auch nicht in der Schicht, die sich in unmittelbarer Berührung mit der 10%igen Antilysingelatine befand.

Anderseits hämolysiert unter normalen Bedingungen 0·5% Lysin 2 mm in 40 Stunden, so dass keine Verzögerung stattgehabt hat, und so ist es wahrscheinlich, dass Megatheriumantilysin nicht merklich durch Gelatine diffundiert.

Tabelle 3.

Diffusion von *Megatheriumlysin* durch Gelatineschichten, wobei sich Hämolyse in mm zeigt.

Prozentgehalt an Lysin	1	0·5	0·25	0·125	0·0625	0·0317	0·0159	0·0078	Salzlösungskontrolle
40 Stdn.	2·6	2·0	1·7	1·4	1·0	1·0	1·0	1·0	0·0
70 „	4·5	3·5	2·2	1·5	1·0	1·0	1·0	1·0	0·0

Tabelle 4.

Diffusion von *Lysin* (0·5%) mit *Antilysin* nach Einstellung des Gleichgewichts durch Gelatineschichten, wobei sich Hämolyse in mm zeigt.

	Nr. 1.	Nr. 2.	Nr. 3.	Nr. 4.	Nr. 5.	Nr. 6.	
Prozentgehalt an Antilysin	5	3·73	2·5	1·25	0·625	0·317	Salzlösungskontrolle
40 Stdn.	Spur	Spur	Spur	Spur	1·4	2·0	0
70 „	1·0	1·0	1·0	1·0	1·5	3·5	0

Gemische.

Ein neutrales Gemisch, das 0·5% gefälltes Lysin und 3·73% Antilysin in Salzlösungsgelatine enthielt (Tabelle 14, Nr. 2) und ein überneutralisiertes Gemisch, Nr. 1, das 5% Lysin und 5% Antilysin enthielt, liessen nach Einstellung des Gleichgewichts das Vorhandensein von mindestens einer Spur freien Lysins erkennen. Die hämolytischen Effekte waren gleich und in der Grössenordnung gelegen, bei der zwischen Lysinmenge und Wirkung keine Proportionalität

mehr nachgewiesen werden konnte. Es ist bemerkenswert, dass, obwohl diese Wirkung in 75 Stunden evident wurde, doch das entsprechende freie Lysin in weniger als 40 Stunden eine grössere hämolytische Wirkung aufwies. Dies scheint sich äusserst leicht durch Ehrlichs Ansicht erklären zu lassen, dass die Lysine komplex seien, und dass das Antilysin zuerst die aktivsten Bestandteile neutralisiere. Die gleichen Wirkungen wurden mit Gemischen von Lysin und Antilysin in gleichen relativen Verhältnissen erhalten, aber nur in $^1/_2$, $^1/_4$ und $^1/_8$ der Konzentration des obigen Versuchs. Parallelversuche mit Salzlösung ergaben keine Wirkung. Die teilweise neutralisierte Mischung von 0·5 % Lysin und 2·4 % Antilysin, Nr. 3, wies die gleiche Wirkung auf, wie ein Gemisch von 0·5 % Lysin und 1·25 % Antilysin; wenn dagegen die Konzentration des Antilysins auf 0·625 % vermindert wurde (Nr. 5), so zeigte die Wirkung eine Konzentration an, die 0·125 % freiem Lysin entspräche. Bei 0·3175 % Antilysin (Nr. 6) und weniger ergab die Wirkung 0·5 % freies Lysin.

Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass ein Zufügen von Antilysin bis zum Betrage eines Zehntels derjenigen Menge, die zur völligen Verhinderung der Hämolyse bei 37° in der Normalzeit erforderlich ist (neutrales Gemisch), nicht merklich Lysin neutralisiert. Dass die Verbindung von Lysin und Antilysin bei 13° leicht erkennbar sei, erscheint nicht wahrscheinlich, denn nach Zufügung der doppelten Menge an Antilysin sinkt die des freien Lysins auf weniger als ein Viertel der insgesamt zugefügten Menge. Dies stimmt also ersichtlich wohl mit Ehrlichs Ansicht überein, dass keine Neutralisation eines Toxins statthat, wenn kleine Mengen Antitoxin zugefügt werden.

Über die Natur der Gleichgewichte; fraktionenweises Zufügen von Lysin und Antilysin.

Danysz (1902) fand, dass beim fraktionenweisen Zufügen einer bestimmten Menge Diphtherietoxins zum Antitoxin, weniger Toxin neutralisiert wurde, als wenn die gesamte Menge auf einmal zugefügt wurde. Diese Beobachtung wurde von Dungern (1904) bestätigt. Dr. C. Todd lenkte zuerst meine Aufmerksamkeit auf die Tatsache, dass beim fraktionenweisen Zufügen von Megatheriumlysin zum Antilysin falsche Gleichgewichte erhalten wurden (unveröffentlichte Versuche).

Beim weitern Nachforschen fand ich jedoch, dass die Gleichgewichte in teilweise neutralisierten und neutralen Mischungen nicht gleicher Natur sind. Dies mag aus den folgenden Versuchen ersehen werden.

In zwei Reihen von Röhren wurde je 1 ccm 0·625 %iges Antilysin gebracht. Zu der einen Reihe wurden je 1 ccm verschiedener Verdünnungen von Lysin gebracht und das Gemisch zwei Stunden lang auf 37 ⁰ erwärmt. Der andern Versuchsreihe wurde je $^1/_2$ ccm derselben Verdünnung Lysin zugefügt und die Gemische eine Stunde lang auf 37 ⁰ erwärmt; dann wurde nochmals je $^1/_2$ ccm zugefügt und die Mischungen noch eine Stunde lang auf 37⁰ erwärmt. Tabelle 5 zeigt, dass die auf ununterbrochenem Wege hergestellten Mischungen höhere hämolytische Indizes aufweisen, als die in einem einzigen Vorgange hergestellten Gemische. Das obige Ergebnis stellte sich jedoch nur dann als richtig heraus, wenn die resultierenden Lösungen stark hämolytisch waren. Wenn aber die Mischungen beträchtlich weniger freies Lysin enthielten, so waren die hämolytischen Indizes in beiden Versuchsreihen dieselben. Aus diesen und ähnlichen Versuchen, bei denen das Volumen des Antilysins nicht merklich durch Zufügen von Lysin in konzentrierter Form verändert wurde, folgt, dass bei der Lysin-Antilysinreaktion falsche Gleichgewichte erhalten werden, wenn die endgültige Konzentration des freien Lysins hoch ist. In Mischungen, die dem Neutralsein näher kommen, ergibt sich deutlich ein wahres Gleichgewicht. Die aus Tabelle 5 ersichtliche Irreversibilität in nahezu neutralen Lösungen ergibt eine geringe Wirkung in entgegengesetzter Richtung der von Danysz und Dungern erhaltenen Wirkung.

Tabelle 5.

Sogleich zugefügt			Fraktionenweiser Zusatz				
2 Stdn. bei 37⁰			Teil I, 1 Stde. bei 37⁰		Teil II, 1 Stde. bei 37⁰		
Auf 1 ccm 0·625 % Antilysin zugesetzt					Zu Teil I hinzugefügt		
Lysin in ccm	Salzlösung in ccm	Häm. Index	Lysin in ccm	Salzlösung in ccm	Lysin in ccm	Salzlösung in ccm	Häm. Index
0·1	0·9	18·3	—	—	—	—	—
0·2	0·8	20·8	0·1	0·4	0·1	0·4	18·3
0·3	0·7	24·6	—	—	—	—	—
0·4	0·6	31·7	0·2	0·3	0·2	0·3	32·1
0·5	0·5	39·2	—	—	—	—	—
0·6	0·4	48·3	0·3	0·2	0·3	0·2	60·0
0·7	0·3	71·2	—	—	—	—	—
0·8	0·2	91·7	0·4	0·1	0·4	0·1	100
0·9	0·1	98	—	—	—	—	—
1·0	0·0	100	0·5	0·0	0·5	0·0	100

Über die Massenwirkung von Lysin und Antilysin.

Wenn die von Arrhenius und Madsen vorgeschlagene Gleichung:

Toxin + Antitoxin = 2 (Toxin, Antitoxin)

für Lysin und Antilysin gültig ist, dann müssen, wenn die gleichen relativen Konzentrationen dieser beiden Stoffe zusammengebracht werden, die erhaltenen Gleichgewichte dieselben sein, d. h. die relativen Konzentrationen der Stoffe müssen unabhängig vom Volumen des Gemisches sein. So müssen 10 ccm einer Mischung von Lysin und Antilysin, die sich im Gleichgewicht befindet, ebensoviel freies Lysin enthalten, wie 1 ccm einer Mischung von zehnfacher Stärke, was Lysin und Antilysin anbetrifft.

Tabelle 6.

Hämolytische Indizes multipler Mischungen von *Lysin* und *Antilysin* im Gleichgewicht.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
	Lysin konz. pro ccm	Antilysin konz. pro ccm	Versuchs-volumen in ccm	Häm. Index	Lysin konz. pro ccm	Antilysin konz. pro ccm	Versuchs-volumen in ccm	Häm. Index
a.	0·005	0·01	1·0	50	0·05	0·1	0·1	60
b.	0·0025	0·005	1·0	26	0·025	0·05	0·1	50
c.	0·0005	0·001	1·0	0	0·05	0·1	0·01	42·5
d.	0·00025	0·0005	1·0	0	0·025	0·05	0·01	41

In Tabelle 6 sind (a. 1. und 2.) und (a. 5. und 6.) solche Gemische vorhanden, die bei 37° zum Gleichgewicht gebracht wurden; das Probevolumen (3) der ersten Mischung war 1 ccm und das der andern 0·1 ccm, wobei 0·9 ccm Salzlösung zugefügt waren (7). Die hämolytischen Indizes (4. und 8.) sind nicht gleich, sondern 50, bzw. 60.

Zwei analog in Beziehung stehende Gemische von halber Konzentration (b. 1. und 2.) und (b. 5. und 6.) liessen eine noch deutlichere Differenz erkennen, nämlich (26) und (50). Wenn die Konzentrationen der Gemische weit auseinander lagen, wie etwa 1:100, so ist die Differenz ungemein ausgeprägt, z. B. ergaben (c. 1. und 2) und (c. 4 und 6) die Indizes (0) und (42·5), wenn 1 ccm, bzw. 0·01 ccm nebst 0·99 ccm Salzlösung als Probevolumina verwandt wurden. Zwei in gleicher Beziehung stehende Mischungen von der halben Konzentration (d. 1. und 2.) und (d. 5. und 6.) zeigten eine ähnliche Wirkung, und die Indizes (0) und (41).

Es muss also geschlussfolgert werden, dass die Gleichung nach Arrhenius und Madsen sich nicht auf Lysin—Antilysin anwenden lässt, wenigstens soweit Megatheriumlysin in Betracht kommt.

Die Möglichkeit der Anwendung chemischer Massenwirkungsgleichungen auf die Lysin-Antilysinreaktion.

Nernst (1904) hat darauf bestanden, dass die Ansichten von Arrhenius und Madsen über die Massenwirkung zwischen Toxin und Antitoxin keine wirkliche theoretische Begründung haben könnten. Wenn die Reaktion in einer chemischen Umsetzung besteht, so erscheint es mir, dass das Gesetz der chemischen Massenwirkung sich in der unten angegebenen Weise anwenden lassen müsse. Wenn andererseits die beobachtete Massenwirkung sehr unterschiedlich von der berechneten ist, so können wir den Schluss ziehen, dass die Toxin-Antitoxinreaktion keinen rein chemischen Vorgang darstellt. Der Antikörper, d. h. Antilysin, ist ein typisches Kolloid, und seine wirksame chemische Masse wird wie die einer festen Suspension konstant sein. Ebenso ist die chemisch aktive Masse der Verbindung zwischen Antilysin und Lysin konstant, da sie ja auch in Gestalt einer feinen Suspension auftritt. Die wirksame Masse des Lysins wird sich mit seiner Konzentration ändern, da dieser Stoff ja nicht in Gestalt eines typischen Kolloids zugegen ist. Es hat Eigenschaften wie Diffusionsvermögen und die Fähigkeit, durch Gelatine durchzugehen in gleicher Grössenordnung, wie sie für Kristalloide und niedere Kolloide gefunden worden sind.

Diese Umstände sind nicht unähnlich denen, die Walker und Appleyard (1896) beim Falle einer festen Suspension von Diphenylamin in Pikrinsäurelösungen untersuchten. Wenn nun diese Analogie zutreffend ist, so müsste die chemische Gleichung, die die Vereinigung von Lysin und Antilysin ausdrückt, ähnlich der von den genannten Autoren für die Verbindung von Pikrinsäure mit Diphenylamin sein, nämlich:

$$\text{Lysin-Wasser} + \text{Antilysin} = \text{Verbindung} + \text{Wasser}.$$

Das Lysin wird durch die feste Antilysinsuspension entfernt, und es wird eine feste Suspension der Verbindung (Lysin, Antilysin) gebildet, wobei das Wasser, welches das Lysin in Lösung hielt, frei wird. Die Geschwindigkeit dieser Verbindung wird

$$K_1\, C K'$$

sein, worin K_1 die Geschwindigkeitskonstante, C die Konzentration des Lysins und K' die konstante wirksame Masse des Antilysins darstellt. Wenn die Reaktion umkehrbar ist, d. h. möglicherweise bei hohen Antilysinkonzentrationen, so wird die Geschwindigkeit der Dissociation K_2 $K'' K'''$ sein, worin K_2 die Geschwindigkeitskonstante, K'' die konstante wirksame Masse der Verbindung und K''' die konstante aktive Masse

des Wassers bedeutet. Im Falle des Gleichgewichts ist:

$$K_1\,C\,K' = K_2\,K''\,K'''$$

oder:

$$C = \frac{K_2\,K''\,K'''}{K_1\,K'} = \text{konstant.}$$

Hieraus folgt, dass bei jeder beliebigen festgelegten Temperatur die Konzentration des Lysins eine Konstante darstellen muss. Die Verbindung Lysin-Antilysin und freies Antilysin können nur nebeneinander im wässerigen Medium bestehen, wenn das letztere eine bestimmte feste absolute Konzentration besitzt. Die relativen Konzentrationen des freien Lysins wie der Verbindung haben keinen Einfluss auf das Gleichgewicht. So fanden Walker und Appleyard, dass die Konzentration von wässeriger Pikrinsäure in Berührung mit verschiedenen Mengen Diphenylamin konstant ist, dass aber das letztere, wenn es in kleinern Mengen vorhanden war, tiefer gefärbt wurde. Jedoch sind die an Lysin und Antilysin beobachteten Beziehungen hiervon völlig abweichend, denn in diesem Falle ändert sich die verbundene Menge kontinuierlich mit der Konzentration des Lysins.

Aus diesen Gründen komme ich zu dem Schlusse, dass die Entfernung von Lysin aus einer Lösung durch Antilysin sich nicht als rein chemischer Vorgang erklären lässt, und dass das Gesetz der chemischen Massenwirkung keine Gültigkeit hat, wenn Lysin im Überschuss vorhanden ist.

Nach den Filtrationsversuchen mit neutralen und überneutralisierten Gemischen scheint es jedoch möglich zu sein, dass bei Gegenwart eines Überschusses von Antilysin das Gesetz der chemischen Massenwirkung seine Gültigkeit behält, denn es wurde gefunden, dass die Konzentration des freien Lysins praktisch eine Konstante ist, wenn die Konzentration des Antilysins stark erhöht wird.

Die Anwendung von Adsorptions- und Oberflächenspannungshypothesen auf die Reaktion zwischen Lysin und Antilysin.

Walker und Appleyard untersuchten auch die Erscheinungen des Fixierens von Pikrinsäure durch Seide, in bezug auf welche die Beziehungen zwischen Lysin und Antilysin, die oben beschrieben wurden, eine viel bessere Analogie darbieten. Sie fanden, dass die Konzentration des Färbbades sich kontinuierlich mit der Tiefe, zu der die Seide sich anfärbt, ändert, und dass die Konzentration der Pikrinsäure (C_2) in der Seide proportional der Konzentration der freien Pikrinsäure (C_1) war, wenn man diese zu einer konstanten Potenz n erhob, also:

$$C_2 = K C_1^n.$$

Die Adsorption von Stoffen, z. B. von Jod aus seinen Lösungen durch Holzkohle (Schmidt 1894); von Jod aus Wasser durch Stärke Küster 1894) usw. gehorchen, wie man gefunden hat, im allgemeinen ähnlichen Beziehungen. Es ist hiernach nicht unwahrscheinlich, dass sich irgend eine solche Adsorptionsformel finden liesse, die für die Fixierung von Lysinen usw. durch ihre bzw. Antikörper Geltung besässe, wie ich es schon in einer neuern Abhandlung (1905) über die Erscheinungen der Agglutination vermutungsweise aussprach. Ich bin zur Zeit noch damit beschäftigt, die Erscheinungen der Lysin-Antilysinbeziehungen noch weiter unter diesem Gesichtspunkte zu durchforschen, und bis jetzt sind die Ergebnisse ermutigend gewesen.

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.

1. Megatheriumlysin geht durch ein Gelatinefilter durch und ist durch Gelatine diffundierbar.

2. Megatheriumantilysin geht nicht durch ein Gelatinefilter und ist nicht merklich diffundierbar durch Gelatine.

3. Das Filtrieren und Diffundieren von Gemischen zeigt, dass freies Lysin in neutralen Mischungen und in solchen mit einem Überschusse von Antilysin vorhanden ist.

4. Freies Antilysin ist in neutralen und solchen Gemischen, die einen Überschuss von Lysin enthalten, vorhanden.

5. Die Reaktion ist zum mindesten teilweise umkehrbar, wenn ein Überschuss von Antilysin zugegen ist.

6. Falsche Gleichgewichte werden mit grösserer Leichtigkeit zuwege gebracht, wenn Lysin im Überschusse vorhanden ist.

7. Die Neutralisationsgleichung von Arrhenius und Madsen hat keine Gültigkeit für multiple Gemische.

8. Das Entfernen von Lysin aus einer Lösung durch Antilysin lässt keine Erklärung als eines rein chemischen Vorganges zu, zeigt sich aber in höherm Grade gewissen Adsorptionserscheinungen analog.

Literaturnachweis.

Arrhenius und Madsen, Festskrift ved Indvielsen af Statens Seruminstitut. III. (1902).

Arrhenius und Madsen, Bulletin de l'academie royale des sciences de Danemark 271 (1904).

Bordet, Annales de l'Institut Pasteur **17,** 161 (1903).

Craw, Journal of Hygiene **5,** 115 (1905).
Danysz, Annales de l'Institut Pasteur **16,** 331 (1901).
v. Dungern, Deutsche mediz. Wochenschrift **30,** 275. 310 (1898).
Ehrlich, Deutsche mediz. Wochenschrift **24,** 597 (1898).
Ehrlich, Berliner klinische Wochenschrift **40,** 793. 825. 848 (1903).
Küster, Lieb. Ann. **283,** 360 (1904).
Martin, C. J., Journ. of Physiol. **20,** 364 (1896).
Martin und Cherry, Proc. Roy. Soc. **63,** 420 (1898).
Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie **10,** 377 (1904).
Reid, E. W., Journ. of Physiology **27,** 161 (1901—1902).
Schmidt, Diese Zeitschr. **15,** 56 (1894).
Todd, Trans. of the Pathological Society of London **53,** II, 196 (1902).
Walker und Appleyard, Journal of the Chemical Society **69,** 1334 (1896).

Über die Erscheinungen, welche auftreten, wenn bei binären Gemischen die Faltenpunktskurve der Löslichkeitskurve begegnet.

Von

A. Smits.

Zweite Mitteilung.

(Mit 8 Figuren im Text.)

Bei der grossen Wichtigkeit, welche dem Studium vom System Äther—Anthrachinon zukommt, habe ich meine Untersuchungen über diesen Gegenstand in quantitativer Richtung fortgesetzt. Dieses Studium war interessant, erstens weil ein binäres System noch niemals quantitativ in dem Temperaturgebiet untersucht worden war, wo eine der beiden Phasen in festem Zustande existiert, und zweitens, weil nur die quantitativen Untersuchungen Aufschluss geben konnten über die in der ersten Mitteilung gegebenen theoretischen Berachtungen. Bei diesen Forschungen liessen sich einige Schwierigkeiten voraussehen, weil die Messungen über ein Temperaturintervall von ± 170 bis $\pm 300^0$ ausgedehnt werden mussten, während gleichzeitig der Druck wahrscheinlich bedeutende Beträge erreichen sollte. Da das Glas der Zusammenwirkung von hohen Temperaturen und Drucken gegenüber nur selten widerstandsfähig ist, schien das Experiment nicht ohne Beschwerde; inzwischen stellte es sich aber glücklicherweise heraus, dass die Drucke nicht sehr hoch waren, denn sie überschritten nicht 100 Atmosphären. Rohre aus Jenaer Glas von 9 mm äusserm und 3 mm innerm Durchmesser erwiesen sich hierbei am geeignetsten.

Experimenteller Teil.

Die Versuche wurden auf folgende Weise ausgeführt. Das mit einer Millimeterteilung versehene, kalibrierte und oben zugeschmolzene Versuchsrohr A (Fig. 1) wurde mit Cailletetschem Kitt in der kupfernen Montur a befestigt; darauf umgekehrt aufgestellt und mit einigen gewogenen Stückchen geschmolzenen Anthrachinons beschickt, welche am Ende des Rohres fest angeschmolzen wurden. Nach dem Abkühlen

wurde das Rohr beinahe ganz mit Quecksilber gefüllt und an der Luftpumpe luftleer gepumpt, während das Rohr zum leichtern Entweichen der Luft beinahe horizontal gehalten wurde. War die Luft entwichen so wurde die Verbindung mit der Luftpumpe unterbrochen. Der nicht mit Quecksilber gefüllte Teil des Rohres (1·5—2 cm) wurde darauf mit Äther gefüllt und nachher mit der Hand erwärmt, um die Luft aus dem Äther entweichen zu lassen. Danach wurde der Rührer in den Äther getaucht, das Rohr mit dem Finger geschlossen und umgekehrt in die mit Quecksilber versehene Büchse B gebracht. Der Rührer wurde

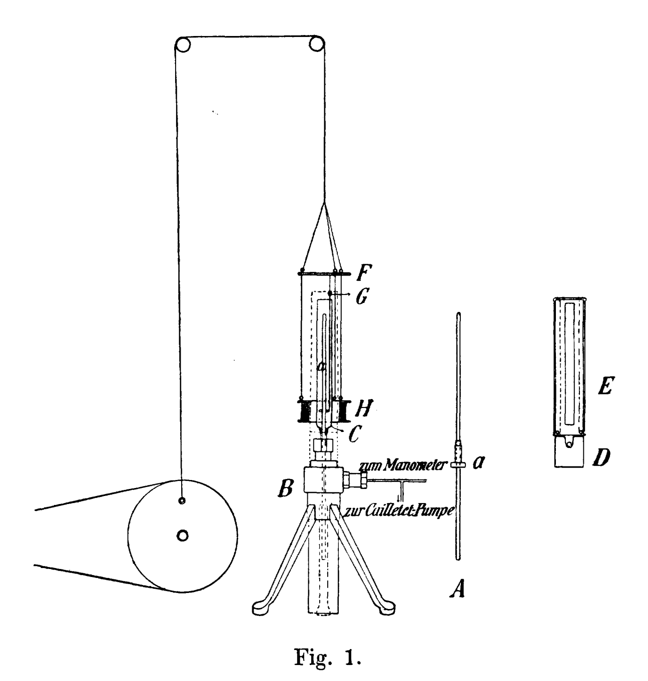


Fig. 1.

darauf mittels eines ausgeglühten Platindrahts durch das Quecksilber hindurch nach oben gedrückt.

Nachdem das Versuchsrohr auf übliche Weise in der Büchse B befestigt worden war, wurde diese mit einem Luftmanometer und der Cailletetschen Pumpe verbunden. Die erste Messung war die Bestimmung des Totalvolumens von Anthrachinon + Äther; dazu wurde der Dampf fortgepresst und dann das Gesamtvolumen abgelesen. Aus diesem Volumen und aus der bekannten Menge Anthrachinon konnte dann leicht die Äthermenge berechnet werden.

Nach dieser Volumenmessung konnte zum eigentlichen Experiment übergegangen werden.

Dazu wurde mittels eines durchbohrten Korkes um das Versuchsrohr a ein weiteres Rohr C angebracht, welches mit Olivenöl beschickt wurde.

Um das weite Rohr C wurde jetzt der auf dem eisernen Ring D ruhende doppelte Zylinder E aufgestellt. Dieser mit Asbest bekleidete doppelte Zylinder ist der Ofen und ist zum Ablesen des Versuchsrohres von Glimmerfensterchen versehen. Zwischen den beiden Zylindern sind zwei ringförmige Gasbrenner angebracht worden, durch welche man die Temperatur des Ofens leicht bis über 300° hinauf führen konnte.

Die Scheibe F ist der Träger des Rührapparats; an dieser Scheibe

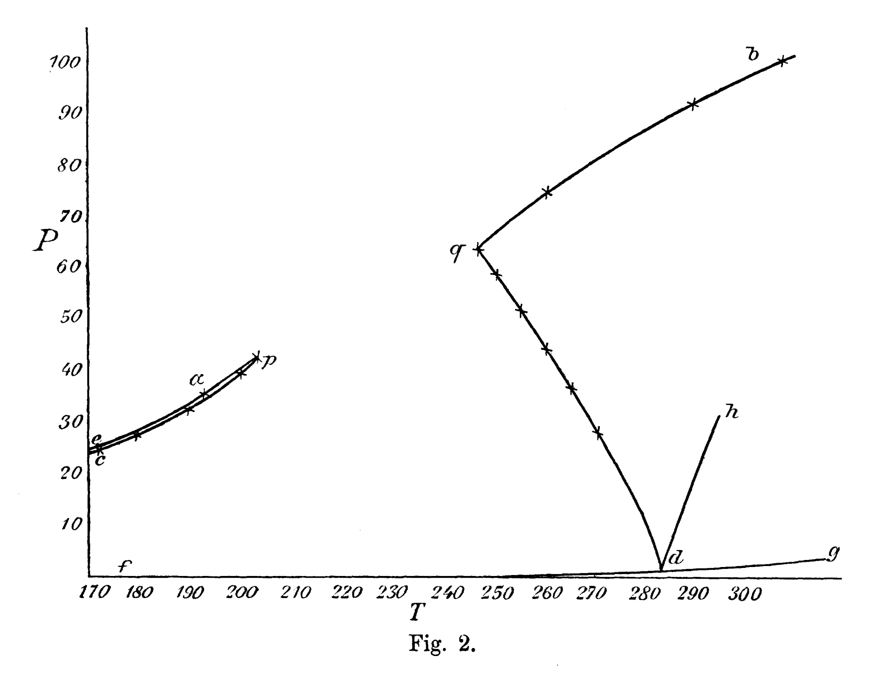


Fig. 2.

hängt nämlich der gläserne Ölrührer G und die Drahtspule H. Der Ölrührer taucht in das Ölbad C hinein, während die Drahtspule, durch welche ein elektrischer Strom von 6 Ampère fliesst, den Ofen umgibt und den kleinen elektromagnetischen Rührer in das Versuchsrohr treibt. Die Scheibe F wird von einem Motor regelmässig auf- und abbewegt, wobei beide Rührer in Bewegung gehalten werden.

Hauptziel der Untersuchung war, bei verschiedenen Temperaturen die px-Durchschnitte der pxt-Raumfigur zu bestimmen, wobei ich dann zugleich zu der Kenntnis von einigen in meiner ersten Mitteilung besprochenen Projektionen gelangen sollte, nämlich den Projektionen auf der PT- und auf der TX-Ebene.

Die Resultate werde ich zum leichtern Verständnis in derselben Reihenfolge vorführen, wie sie in der ersten Mitteilung gewählt worden ist.

Fig. 2 gibt die gefundene PT-Projektion wieder. Die Kurve ea ist die Dampfspannungskurve von reinem Äther mit dem kritischen Punkt in a. Dieser Punkt liegt bei 193° und 36 Atmosphären. cp und qd sind die realisierbaren Teile der Dreiphasenlinie. Bis 193° fällt die Dreiphasenlinie cp praktisch mit der Dampfspannungskurve von reinem Äther ea zusammen, infolge der sehr kleinen Löslichkeit von Anthrachinon in Äther selbst bei diesen hohen Temperaturen. Die Kurve ap ist die Faltenpunktskurve der ungesättigten Lösungen von Anthrachinon in Äther, und p ist der erste Faltenpunkt einer gesättigten Lösung; dieser Punkt liegt bei 203° und 43 Atmosphären. Der zweite Faltenpunkt einer gesättigten Lösung anderer Konzentration ist q und liegt bei 247° und 64 Atmosphären. Die Kurve qb ist die Faltenpunktskurve der zweiten Reihe von ungesättigten Lösungen und ist eine Fortsetzung der Kurve ap.

Es ist wahrscheinlich, dass diese Kurve, welche in dem kritischen Punkt von Anthrachinon endet, ein Maximum enthält. Die Kurve fd, welche teilweise mit der T-Achse zusammenfällt, ist die Dampfspannungskurve von festem Anthrachinon und dg diejenige vom flüssigen Anthrachinon, dh ist die Schmelzkurve, welche, wie schon mitgeteilt wurde, bei dem Schmelzpunkt d die Richtung der Dreiphasenlinie angibt. Diese letzten drei Linien sind in Fig. 2 schematisch angegeben worden.

Das Hauptresultat, das in dieser PT-Projektion niedergelegt ist, besteht darin, dass durch die Begegnung der Faltenpunktskurve und der Löslichkeitskurve ein Teil der Dreiphasenlinie weggefallen oder besser imaginär geworden ist, und zwar in dem untersuchten Falle der Teil, welcher das Maximum enthält.

Indem die Faltenpunktskurve zwischen p und q metastabil ist und also noch realisiert werden kann, ist dies bei der Dreiphasenlinie nicht der Fall. Doch stellte es sich heraus, dass bei Temperaturen zwischen p und q, bei Konzentrationen grösser als die vom Punkte q, drei Phasen nebeneinander bestehen konnten, wenn sie bei einer Temperatur oberhalb 247° entstanden waren und nachher schnell bis unterhalb 247° abgekühlt wurden.

Die drei Phasen waren aber jetzt nicht miteinander im Gleichgewicht, denn bei konstanter Temperatur ergab sich der Druck stark abhängig von kleinen Volumenänderungen. Die Flüssigkeit war also, obwohl in Berührung mit festem Anthrachinon, übersättigt. Sie war

sehr viskös und ging äusserst langsam, bisweilen erst nach einer Stunde, unter Abscheidung von festem Anthrachinon, in den stabilen Zustand fest + flüssig über.

Fig. 3 zeigt verschiedene px-Durchschnitte für verschiedene Temperaturen. Der Druck ist angegeben in Atmosphären und die Konzentration in Mol.-%.

Es sei hier im voraus darauf hingewiesen, dass alle Kurven, welche

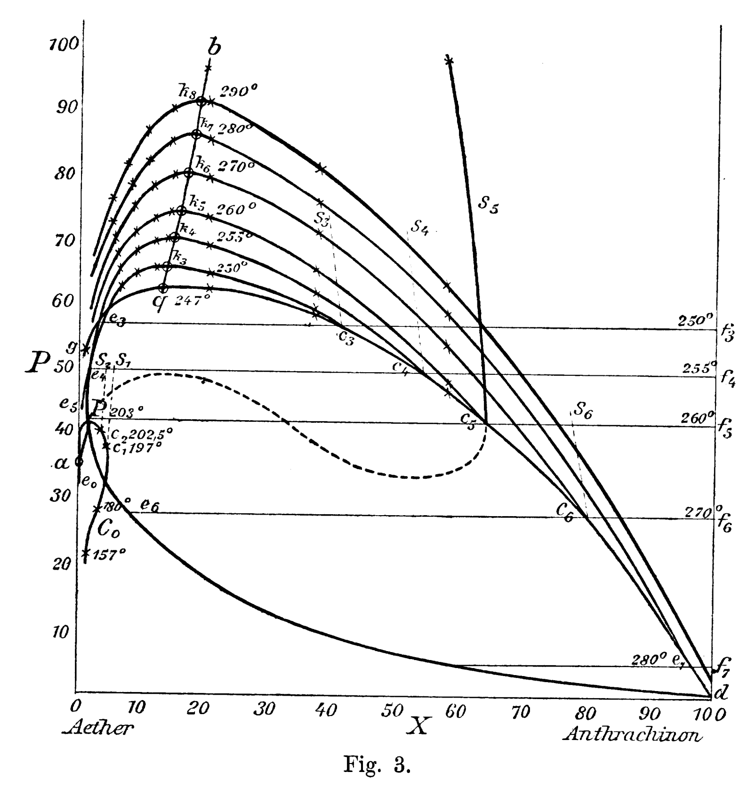


Fig. 3.

in dieser Figur Punkte gleicher Bedeutung verbinden, wie die Faltenpunktskurve die Faltenpunkte k, die Kurve der mit Dampf und festem Anthrachin koexistierenden Flüssigkeiten c und die Kurve der mit Flüssigkeit und festem Anthrachinon koexistierenden Dämpfe e, alle Projektionen von den in der PTX-Darstellung vorkommenden Linien auf der px-Ebene sind. Übrigens ist diese Figur an der Hand der ersten Mitteilung leicht zu verstehen. Die kontinuierlich ineinander übergehenden Kurven c_0p e_0p geben die Reihe von Flüssigkeiten und Dämpfen, an, welche anfangend bei dem eutektischen Punkte, nach höhern Temperaturen neben festem Anthrachinon koexistieren. Der Punkt p, wo die Kurven e_0p und c_0p

zusammenlaufen, ist der erste Punkt, wo eine gesättigte Lösung ihren kritischen Zustand erreicht.

Dies findet nach meinen Untersuchungen statt bei einer Konzentration von 0·15 Mol.-% Anthrachinon, bei der Temperatur 203° und bei einem Druck von 43 Atmosphären. Gehen wir jetzt nach höhern Temperaturen, so ist in dem Temperaturintervall 203—247° eine stabile Lösung nicht mehr möglich, und statt dieser bekommen wir gasförmige oder besser fluide Phasen, welche mit festem Anthrachinon koexistieren. Über 247° aber können schon wieder Flüssigkeiten auftreten, und die aus zwei Zweigen bestehende kontinuierliche Kurve $dc_7 c_6 c_5 c_4 c_3 q e_3 e_4 e_5 e_6 e_7$ gibt die Reihe von Flüssigkeiten und Dämpfen an, welche oberhalb 247° mit festem Anthrachinon koexistieren. Der Punkt des Zusammenfliessens ist hier der Punkt q; in diesem Punkte erreichte also eine zweite gesättigte Lösung ihre kritische Temperatur. Dies geschieht bei einer Konzentration von 13 Mol.-% Anthrachinon, bei der Temperatur 247° und bei einem Druck von 64 Atmosphären.

Der Flüssigkeitszweig $c_0 p$ der ersten Schlinge und der Flüssigkeitszweig $q c_5 d$ der zweiten Schlinge sind zwei Teile der Löslichkeitskurve.

Da beide Flüssigkeitszweige, wie van der Waals angab[1]), kontinuierlich in ihre Dampfzweige übergehen, habe ich beide kontinuierliche Schlingen Löslichkeitskurven genannt. Auch konnte ich in der ersten Mitteilung schon voraus sagen, dass der Teil $c_0 p$ der ersten Löslichkeitskurve und der Teil $d e_4 q$ der zweiten Löslichkeitskurve etwas besonderes zeigen müssen, nämlich die Erscheinung der retrograden Löslichkeit. Dass aber diese retrograde Löslichkeit sich hier in solchem Umfang zeigen sollte, konnte ich nicht vermuten. Der Dampfzweig de_4q z. B. dehnt sich bis zur Konzentration von 1 Mol.-% Anthrachinon aus, indem q bei der Konzentration 13 Mol.-% Anthrachinon liegt.

Dieses eigentümliche Verhältnis führt zu der sehr interessanten Erscheinung, dass, nachdem man mit der Konzentration 1·5 Mol.-% Anthrachinon in den Punkt p angekommen ist, und also eine gesättigte Lösung ihren kritischen Zustand erreicht hat, sich bei höhern Temperaturen wieder drei Phasen bilden können. Diese Erscheinung wurde beobachtet bei einer Temperatur, welche beinahe 60° oberhalb des Punktes p lag, nämlich bei 260°. Hatten sich bei dieser Temperatur wieder drei Phasen gebildet, so konnte durch Druckerhöhung zuerst der feste Stoff und nachher die Flüssigkeit weggepresst werden, so dass am Ende nur die fluide Phase zurückblieb.

[1]) Verslag. koninkl. Akad. 31. Okt. 1903, 439. —

Fig. 3 lässt uns weiter noch die p-x-Durchschnitte bei Temperaturen oberhalb der Temperatur von q und anfangend mit der Temperatur 250° sehen.

Der mit dieser Temperatur übereinstimmende p-x-Durchschnitt ist in Fig. 3a verzeichnet.

Die kontinuierliche Kurve $c_3 k_3 e_3$, welche die koexistierenden ungesättigten Flüssigkeiten und Dämpfe angibt, hat eine eigentümliche Gestalt und zeigt, dass retrograde Kondensation fehlt.

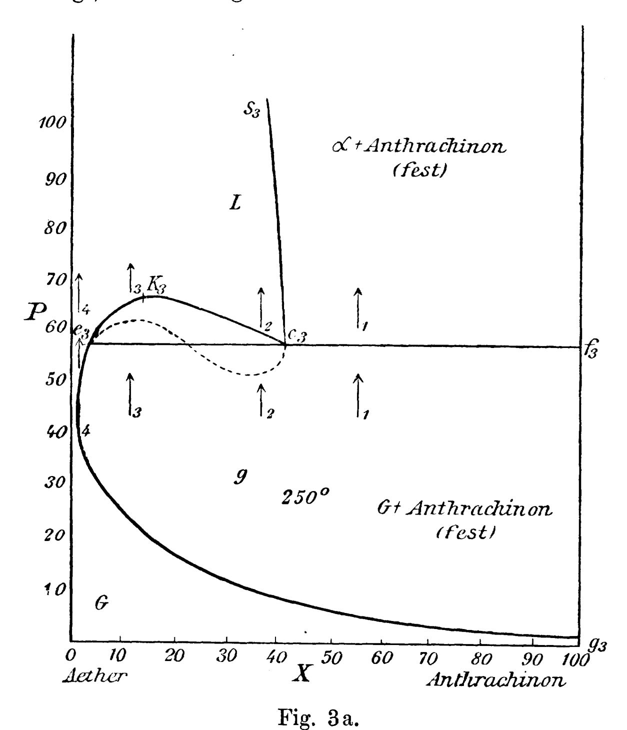


Fig. 3a.

Unter diesen Umständen tritt, wie ich in meiner ersten Mitteilung habe ableiten können, retrograde Erstarrung auf, und dies ist hier auch wirklich der Fall; die Kurve $g_3 e_3$ gibt eine ziemlich starke retrograde Erstarrung an. Die Kurve $c_3 s_3$ zeigt, dass bei dieser Temperatur die Löslichkeit von Anthrachinon in Äther bei Druckerhöhung abnimmt. Die Kurven $g_3 e_3$ und $c_3 s_3$ sind zwei Teile einer kontinierlichen Kurve deren teilweise nicht realisierbares Zwischenstück durch die punktierte Linie schematisch angegeben ist. Diese kontinuierliche Kurve habe ich Löslichkeitsisotherme genannt.

Gehen wir nach höhern Temperaturen, so sehen wir, dass der p-x-Durchschnitt für 255° noch zu demselben Typus gehört wie der

für 250°. Bei 260° (Fig. 3b) aber hat sich die Situation schon ziemlich geändert.

Die p-x-Schlinge $c_5\,k_5\,e_5$ ist nicht allein viel grösser, da die Punkte e_5 und c_5 weiter auseinander gegangen sind, und k_5 nach höhern Drucken sich verschoben hat, sondern dabei ist auch noch zu sehen, dass die retrograde Kondensation, welche hier noch eben fehlt, bei einer ein wenig höhern Temperatur eintreten wird. Die Löslichkeitsisotherme zeigt dann auch in dem Teil $g_5\,e_5$, obwohl in geringerm Masse als bei

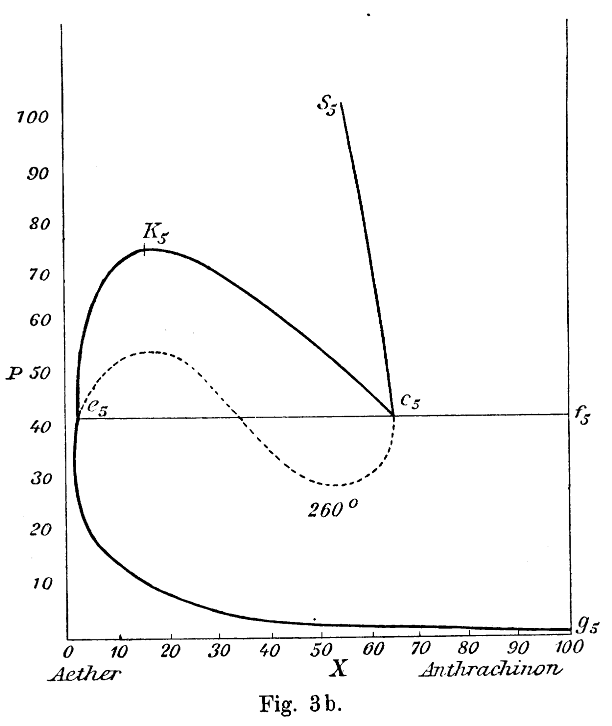


Fig. 3b.

250°, noch deutlich die Erscheinung der retrograden Erstarrung. Bei höhern Temperaturen nimmt das Gebiet der retrograden Kondensation immer an Grösse zu, so dass ich für 270° einen p-x-Durchschnitt bekam, wie es in Fig. 3c gezeichnet ist.

Die retrograde Kondensation ist bei dieser Temperatur sehr stark und verläuft ohne Zweifel über ein Druckgebiet von mehr als 40 Atmosphären. Eine so starke retrograde Kondensation konnte hier aber wegen zu kleinen Volumens des Rohres nicht beobachtet werden; die stärkste von mir bei dieser Temperatur beobachtete Kondensation verlief über ein Druckgebiet von 39—55, also von 16 Atmosphären. Ob bei 270° noch retrograde Erstarrung besteht, konnte nicht sichergestellt

werden; da es aber nicht wahrscheinlich ist, wurde sie in der Zeichnung nicht angegeben.

Oberhalb des Schmelzpunkts von Anthrachinon (283°) ist die retrograde Kondensation ausserordentlich gross, so dass ich sie bei dieser Temperatur über ein Druckintervall von 40—83 Atmosphären, also über 43 Atmosphären beobachten konnte.

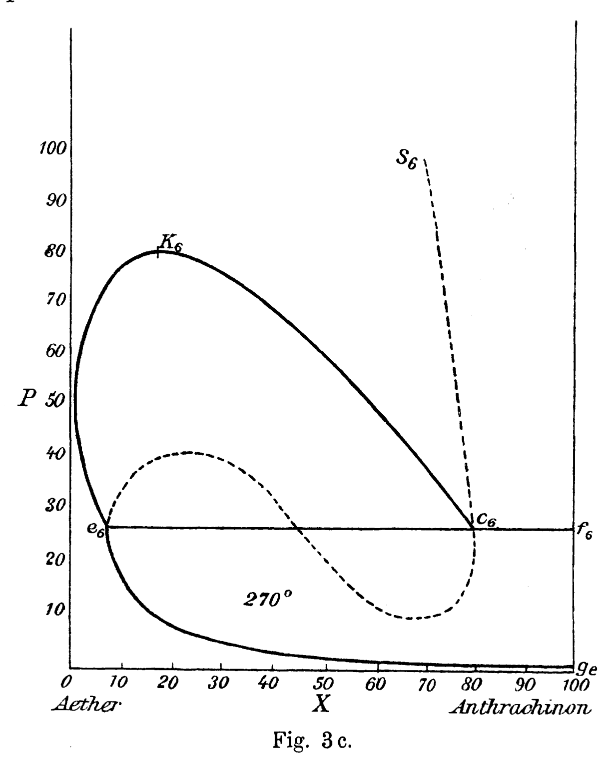


Fig. 3c.

Weiter will ich noch darauf hinweisen, dass die gezeichneten p-x-Durchschnitte auf verschiedene Weise von mir durchlaufen worden sind. In Fig. 3a sind die bei verschiedenen Versuchen durchlaufenen Gebiete durch Pfeile angedeutet worden.

Versuch 1 (Pfeil 1) zeigte den Übergang vom Gebiete Dampf + festes Anthrachinon in das Gebiet Flüssigkeit + festes Anthrachinon, wobei intermediär drei Phasen, festes Anthrachinon, Flüssigkeit und Dampf auftraten. Dieser Übergang wurde studiert sowohl beim Zusammenpressen, wie beim Ausdehnen; solange es drei Phasen gab, blieb der Druck, wie die Theorie fordert, konstant.

Versuch 2 (Pfeil 2) zeigte den Übergang vom Gebiete Dampf + festes Anthrachinon in das Gebiet der ungesättigten Lösungen, wobei

intermediär drei Phasen auftreten. Ich beobachtete hierbei die folgenden Erscheinungen: nachdem aus Gas + festem Anthrachinon durch Zusammenpressen die drei Phasen, Dampf + Flüssigkeit + festes Anthrachinon entstanden waren, verschwand bei weiterer Druckerhöhung der feste Stoff, und es blieb eine ungesättigte Lösung + Dampf übrig. Bei noch weiterer Druckerhöhung nahm das Flüssigkeitsvolumen zu und das Dampfvolumen ab, bis endlich aller Dampf verschwunden war. In diesem Augenblick wurde der Druck abgelesen und so ein Punkt der Flüssigkeitslinie $c_3 k_3$ bestimmt.

Versuch 3 (Pfeil 3) gab in der Hauptsache dasselbe wie Versuch 2; ein Unterschied liegt aber darin, dass, während in Versuch 2 schliesslich die Flüssigkeitslinie $c_3 k_3$ überschritten wurde, wir in diesem Falle die Dampflinie $e_3 k_3$ passieren. Nach Wegpressen des festen Stoffs verschwindet hier nicht der Dampf, sondern die Flüssigkeit. Der Druck, bei dem die letzte Spur von Flüssigkeit verschwand, gab hier einen Punkt der Dampflinie $e_3 k_3$.

Versuch 4 (Pfeil 4) realisierte einen sehr interessanten Übergang. In meiner ersten Mitteilung habe ich bewiesen, dass, wenn retrograde Kondensation fehlt, statt deren retrograde Erstarrung auftreten muss. Bei 250° fehlt retrograde Kondensation, und die Theorie forderte also hier das Auftreten retrograder Erstarrung, und wirklich konnte ich diese Erscheinung hier scharf beobachten. Es gelang nämlich, aus dem Gebiete Dampf + festes Anthrachinon durch Zusammenpressen unmittelbar in Gasgebiet zu kommen, indem bei Druckverminderung der feste Stoff sich wieder ausschied. — Bei weiterer Druckverminderung nahm die Quantität des festen Stoffs zuerst zu und dann ab, um endlich wieder zu verschwinden. Auf gleiche Weise, wie dies bei 250° geschah, sind auch die p-x-Durchschnitte für die andern angegebenen Temperaturen durchlaufen worden.

Was die Bestimmung der Punkte k, c und e betrifft, so sei noch Folgendes bemerkt: der Faltenpunkt konnte festgelegt werden, wenn die Konzentration die Faltenpunktskonzentration war, nämlich dann, wenn einen Augenblick vor dem Übergang aus dem Gebiete für Flüssigkeit + Dampf ebensoviel Flüssigkeit wie Dampf anwesend war. Der Punkt c konnte bestimmt werden bei der Konzentration, bei der man, aus dem Gebiete Dampf + festes Anthrachinon kommend, durch Druckerhöhung, nach Auftreten des Dreiphasensystems, festes Anthrachinon und Dampf gleichzeitig wegpresst.

Der Punkt e hingegen konnte bestimmt werden, wenn sich beim Zusammenpressen des Dreiphasensystems nicht festes Anthrachinon und Dampf, sondern festes Anthrachinon und Flüssigkeit wegpressen liess.

Kehren wir jetzt wieder zu Fig. 3 zurück, so muss noch darauf hingewiesen werden, dass die Linie $q\,b$, welche die Faltenpunkte der verschiedenen p-x-Schlingen von 247° nach höhern Temperaturen vereinigt, so weit sie beobachtet worden ist, sehr steil verläuft; doch dass sich dieser Verlauf bei höhern Temperaturen wohl ändern wird; denn hat die Faltenpunktskurve ein Maximum, was wahrscheinlich ist, so wird auch die Projektion der Faltenpunktskurve auf der p-x-Ebene ein Maximum zeigen.

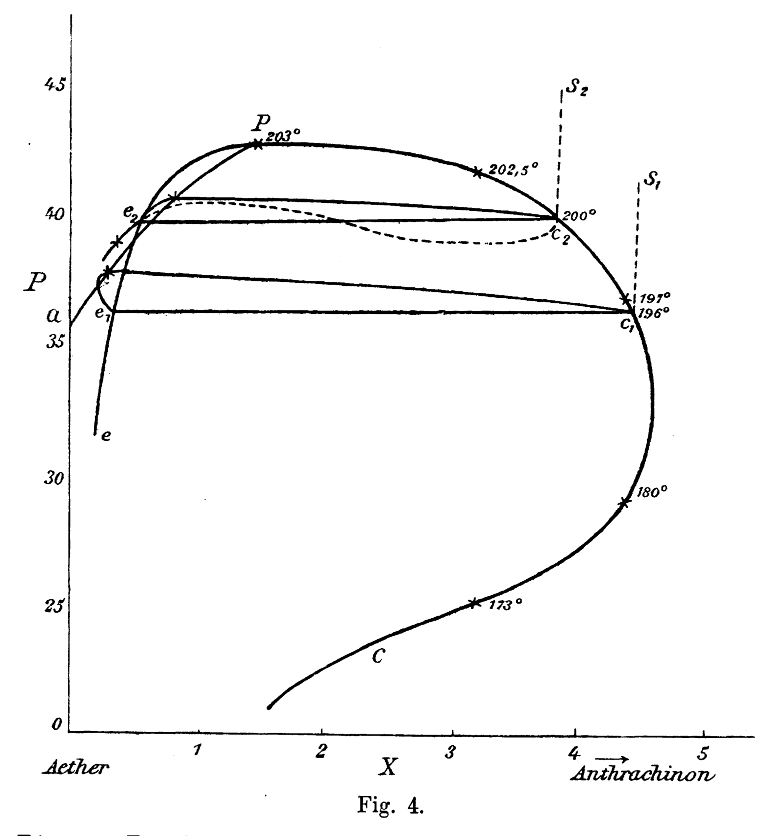


Fig. 4.

Die p-x-Durchschnitte unterhalb 203° sind in Fig. 3 nicht angegeben worden, weil der Massstab zu klein ist, um das Besondere gut hervortreten zu lassen; darum ist dieser Teil von Fig. 3 in Fig. 4 einzeln in grösserm Massstab wiedergegeben worden. Auch hier sehen wir, dass, während bei 200° keine retrograde Kondensation vorkommt, statt dieser retrograde Erstarrung auftritt. Bald aber ändert sich hier nach tiefern Temperaturen das Erscheinungsbild, denn bei 196° konnte schon retrograde Kondensation beobachtet werden, und die Erscheinung der retrograden Erstarrung fehlte.

Die Resultate, die bei Temperaturen zwischen 203 und 247° erhalten wurden, sind in Fig. 5 verzeichnet. In diesem Temperaturgebiet sind, wie schon in der ersten Mitteilung besprochen wurde, nur mit festem Anthrachinon koexistierende fluide Phasen möglich. Die Gestalt dieser Löslichkeitsisotherme ist, wie aus Fig. 5 leicht ersichtlich ist, in vollkommener Übereinstimmung mit der Erwartung. Wir sehen hier die Löslichkeitsisotherme für die Temperaturen 210, 220, 230 und 240°. Alle diese Isothermen zeigen die Erscheinung der retrograden Erstarrung, und zwar um so stärker, je mehr wir uns der Temperatur von 247° nähern.

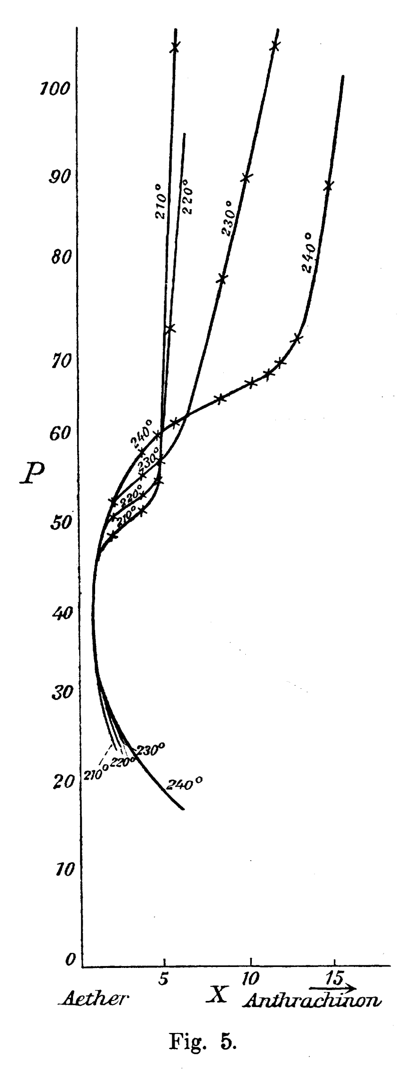


Fig. 5.

Die Isotherme von 210° läuft am steilsten: bei Temperaturerhöhung wird der Verlauf anfänglich weniger steil, aber bei 240° scheint wieder ein steilerer Verlauf einzutreten. Dies hängt wahrscheinlich damit zusammen, dass, wie es schon in der ersten Mitteilung angegeben wurde, die Löslichkeitsisotherme bei höherm Drucke wieder nach links verlaufen muss.

Unter 240° scheint der zweite Berührungspunkt der vertikalen Tangente bei sehr hohem Drucke zu liegen; die Gestalt der Löslichkeitsisotherme von 240° deutet aber darauf hin, dass bei dieser Temperatur der zweite Berührungspunkt der vertikalen Tangente viel niedriger liegt, aber noch so hoch, dass ich die zweite retrograde Erstarrung nicht beobachten konnte. Dass zwischen 240 und 250° die zweite retrograde Erstarrung ins Beobachtungsgebiet fällt, folgt daraus, dass bei 250° der zweite Teil der Löslichkeitsisotherme vom Punkte c_3 ab (siehe Fig. 3) nach höherm Drucke direkt linksläufig ist. Später wird diese zweite retrograde Erstarrung aufgesucht werden.

Die erste retrograde Erstarrung war sehr deutlich zu demonstrieren,

und es war immer sehr interessant zu sehen, wie durch Kompression, festes Anthrachinon in ziemlich grossen Quantitäten verschwand, um bei Druckerniedrigung wieder wie Schnee hervorzutreten.

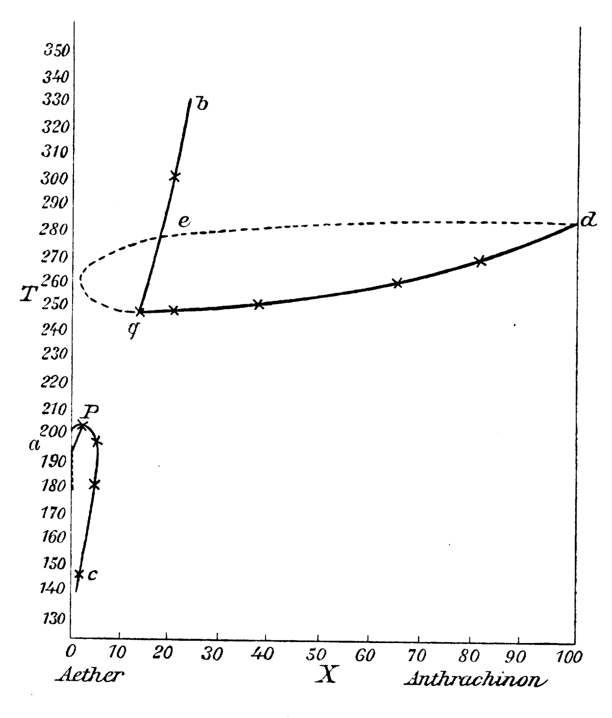


Fig. 6.

Fig. 7.

Die Projektion der Löslichkeitskurve und der Faltenpunktskurve auf die TX-Ebene ist in Fig. 6 angegeben, wo die punktierten Linien Dampflinien sind. Die Projektionen der zwei Stücke der Faltenpunkts-

kurve ap und qb sind beinahe gerade Linien. Extrapoliert man aus dem Verlauf der Linie qb die Temperatur, bei welcher diese Linie die Achse für reines Anthrachinon schneidet, so findet man $\pm 800^0$; hier sollte die kritische Temperatur des Anthrachinons sein. Berechnet man die kritische Temperatur aus dem Schmelzpunkte $2.283 + 273$, so findet man 839^0, eine gute Übereinstimmung also.

In Fig. 7 sind die Resultate der Messungen niedergelegt, die den Verlauf der molekularen Volumina der gesättigten Lösungen erkennen

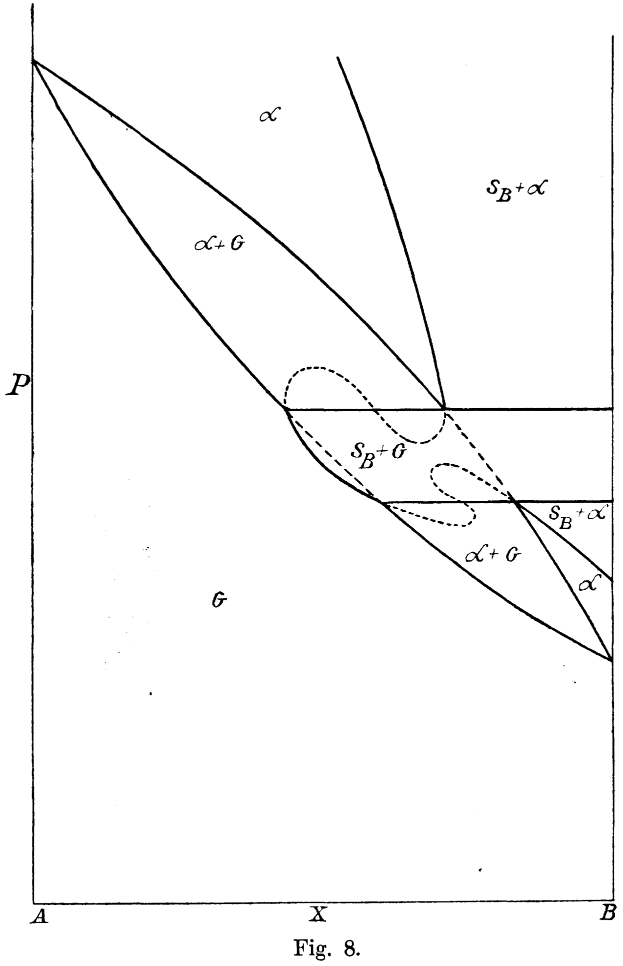


Fig. 8.

lassen. Auch hier haben wir zwei kontinuierliche Kurven, und jede besteht aus einem Dampf- und Flüssigkeitszweig. dq und cp sind Flüssigkeitszweige, und qe_1 und pe sind Dampfzweige. p und q geben die molekularen Volumina und Konzentrationen der zwei kritischen ge-

sättigten Lösungen an. Die punktierte Dampflinie qe_1 verläuft nach links bis zu der Konzentration 1 Mol.-% Anthrachinon, so dass aus dieser Figur in Übereinstimmung mit Fig. 3 und 6 folgt, dass man mit der Konzentration, mit der Punkt p realisiert werden kann (1·5 Mol.-%) bei höherer Temperatur und grösserm Volumen wieder drei Phasen bekommen kann. Die Linien cp und qe_1 geben auch hier deutlich die Erscheinung der retrograden Löslichkeit wieder.

Zum Schluss sei hier noch erwähnt, dass für den Fall, dass die eine Dreiphasenlinie (Fest—Flüssigkeit—Dampf) des binären Systems der Stoffe A und B sich noch oberhalb des Schmelzpunktes des Stoffs B ausdehnt, der px-Durchschnitt für eine Temperatur etwas oberhalb des Schmelzpunktes von B sich so gestaltet, wie hier in Fig. 8 angegeben ist. In der ersten Mitteilung war dieser px-Durchschnitt aus Versehen nicht vollendet[1]). In der dritten Mitteilung werde ich die Änderungen besprechen, welche dieser px-Durchschnitt bei Temperaturerhöhung erfährt.

Zusammenfassung.

Die hier beschriebenen Untersuchungen haben eine vollkommene Bestätigung geliefert der in der ersten Mitteilung gegebenen Theorie.

Das untersuchte System, Äther—Anthrachinon, dessen Besonderheit hierin liegt, dass die Dampfspannung des einen Stoffes (Äther) so viel grösser ist, als diejenige des andern Stoffs (Anthrachinon), und zu welchem Typus noch sehr viele andere bekannte Systeme gehören, hat also gezeigt:

1. dass es hier ein Temperaturgebiet gibt zwischen zwei gesättigten Lösungen, in dem nur fluide Phasen allein oder neben festem Anthrachinon bestehen können;

2. dass sich die Erscheinungen der retrograden Erstarrung — Kondensation und Löslichkeit — auf schöne Weise realisieren lassen und in viel grösserm Massstab, als erwartet werden konnte;

3. dass nur eine Erscheinung auftrat, welche sich nicht voraussehen liess, nämlich die, dass eine Lösung, welche z. B. zwischen 202 und 203° ihre kritische Temperatur erreichte, oberhalb 247° wieder drei Phasen gab. Diese Erscheinung, wie unerwartet auch, liess sich jedoch auf einfache Weise deuten.

[1]) Siehe erste Mitteilung: Diese Zeitschr. **51,** 219 (1905).

Amsterdam, Anorg. Laboratorium der Universität, April 1905.

Über den amorphen Schwefel.

II. Über zwei flüssige Aggregatzustände des Schwefels, S_λ und S_μ, und deren Übergangspunkt.

Von

Alexander Smith, Willis B. Holmes und **Elliot S. Hall.**

(Mitteilung aus den Laboratorien für allgemeine und physikalische Chemie der Universität Chicago.)

(Mit 2 Figuren im Text).

Wenn man gewöhnlichen Schwefel langsam sich abkühlen lässt, nachdem man ihn auf hohe Temperaturen erhitzt hatte, so ist das Produkt kristallinisch und in Schwefelkohlenstoff vollständig löslich. Durch plötzliche Unterkühlung aber erhält man bekanntlich eine Masse, welche nach dem Übergang in den festen Zustand mehr oder weniger der amorphen, unlöslichen Form enthält. In einer vorläufigen Mitteilung[1]) ist nun von den Autoren gezeigt worden, dass wenn Kohlendioxyd, oder noch besser Ammoniak auf kurze Zeit durch die Schmelze geleitet wird, keine Spur des Körpers durch noch so raschen Fall der Temperatur in den unlöslichen Zustand gebracht werden kann. Auch darf das vollständig kristallinische Produkt bei sofortiger Benutzung auf den Siedepunkt oder irgend eine niedrigere Temperatur erhitzt werden, ohne dass durch plötzliches Ausgiessen in Eiswasser amorpher Schwefel erhalten wird. Durch eine kurze Behandlung mit Schwefeldioxyd wird aber die Fähigkeit, unlöslichen Schwefel zu geben, wieder hergestellt. Bei abwechselnder Benutzung der beiden Arten von Reagenzien hängt das Resultat von demjenigen derselben ab, welches zuletzt gebraucht wurde. Es wurde auch beobachtet, dass Schwefel unmittelbar nach dem Umkristallisieren nicht imstande ist, die amorphe Form zu geben. Bei der Verfolgung dieses Verhaltens drängte sich nun die Frage auf: Wird

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2992 (1902). In einer bald hierauf folgenden Abhandlung wird eine vollständigere Reihe von Unterkühlungsversuchen veröffentlicht werden. Es wird auch in derselben die Beziehung zwischen dem amorphen Schwefel und den in dieser Mitteilung besprochenen Phänomenen bestimmt werden.



die im flüssigen löslichen Schwefel gelöste amorphe Substanz tatsächlich von dem Ammoniak vernichtet und aus der Schmelze fortgeschafft, oder wird nur das Verhalten des letztern derart geändert, dass derselbe sich rascher in löslichen Schwefel verwandelt und daher auch bei der raschesten Unterkühlung verschwindet? Auf vorliegende Untersuchung wurde anfangs hauptsächlich deshalb eingegangen, weil durch dieselbe Aussicht dargeboten wurde, Licht auf obige Frage zu werfen. Der Zusammenhang des Gegenstandes dieser Abhandlung mit dem Problem ist, kurz gefasst, folgender. In der ersten dieser Untersuchungen über den amorphen Schwefel[1]) ist bewiesen worden, dass der Gefrierpunkt des löslichen Schwefels durch gelösten amorphen Schwefel erniedrigt wird, und zwar so, wie das Raoultsche Gesetz es verlangt. Es liess sich also erwarten, dass dieselbe Substanz auch einen andern Umwandlungspunkt verändern würde, dessen Existenz im flüssigen Schwefel in der Nähe von 160—170° von uns vermutet wurde. Es war daher vorerst unsere Aufgabe, das Bestehen dieses Punktes zu beweisen. Dann wollten wir ermitteln, ob die beiden Arten flüssigen Schwefels, d. h. diejenige, welche beim Unterkühlen unlöslichen Schwefel ergab, und diejenige, welche dieser Eigenschaft beraubt war, denselben Übergangspunkt zeigten, oder nicht. Bei der Auffindung verschiedener Umwandlungstemperaturen war mit ziemlicher Sicherheit auf eine wirkliche Vernichtung eines gelösten Körpers zu schliessen. War aber der Umwandlungspunkt für beide Arten der gleiche, so würde der Schluss gezogen werden müssen, dass in beiden Arten dieselbe Menge amorphen Schwefels bei dieser Temperatur vorhanden wäre, und dass die scheinbare Zerstörung vielmehr einem raschen Rückgang zum löslichen Zustand während der Unterkühlung zuzuschreiben sei. Die weiterhin beschriebenen Resultate bewiesen, dass in der Tat ein scharfer Übergangspunkt sich vorfand, und dass derselbe bei allen Proben bei genau derselben Temperatur lag.

1. Der vermutete Übergangspunkt.

Einleitung. Bekanntlich schmilzt Schwefel in der Nähe von 115° und geht dabei in einen hellgelben leichtflüssigen Zustand über. Zwischen 160 und 170° ändert sich die Farbe in dunkelbraun, und es macht sich plötzlich das Eintreten einer auffallenden Zähflüssigkeit bemerkbar. Berthelot[2]) hat bei verschiedenen Temperaturen Unterkühlungsversuche angestellt und die entsprechenden Mengen unlöslichen

[1]) Proc. Royal Soc. Edinb. **24,** 299 (1902). — Diese Zeitschr. **42,** 469 (1903).
[2]) Ann. Chim. Phys. (3) **49,** 476 (1857).

Schwefels bestimmt. Unter 170° fand er unmessbar kleine Mengen dieser Form, während über 170° immer 25—30% vorhanden waren. Unter Benutzung besonderer Mittel zur raschen Erniedrigung der Temperatur gelang es ihm, grössere Ausbeuten zu erzielen. Er zog daraus den Schluss, dass aller Schwefel bei 171° in die unlösliche Art übergehe, und dass das Eintreten der Zähflüssigkeit mit dieser Änderung zusammenfalle. In ähnlicher Weise ausgeführte Messungen[1]) überzeugten uns aber, dass auch unter 170° beträchtliche, beständig zunehmende Mengen unlöslichen Schwefels (4—18%) vorhanden waren, und brachten uns zum Schlusse, dass Berthelots Versuchsmethode nicht geeignet war, experimentelle Beweise für seine Ansicht zu liefern. Was die Zähflüssigkeit anbetrifft, so fanden wir, dass der mit Ammoniak behandelte, des Amorphwerdens unfähige Schwefel doch noch bei 170° die normale erhöhte Viskosität zeigt. Es war somit auch das Bestehen eines engen Zusammenhangs zwischen der Viskosität und dem Gehalt an unlöslichem Schwefel in Frage gestellt.

Sorgfältige von Brunhes und Dussey[2]) ausgeführte Messungen der Änderung der Viskosität bei steigender Temperatur beweisen, dass die Fluidität der Flüssigkeit von 115 bis auf 156—157° im Verhältnis 5:9 zunimmt. Von diesem Punkte an wird die Substanz sehr rasch weniger leichtflüssig. Bei 162° ist die Schmelze sehr dickflüssig geworden, und bei 180° wird die grösste Viskosität erreicht.

Wie es scheint, ist Frankenheim[3]) der erste, sowie der einzige Forscher, der eine Erklärung der Viskositätszunahme vorgeschlagen hat. Aus einer Untersuchung der Unregelmässigkeiten, welche sich in dem Temperaturzuwachs gleichmässig erhitzten Schwefels zeigen, schliesst er, dass ein und nur ein einziger Punkt (260°) existiere, bei welchem eine bestimmte Aufnahme der Wärme sich immer bemerkbar macht. Er meint, dass bei dieser Temperatur ein Übergang in einen neuen flüssigen Aggregatzustand eintritt. Die bedeutende zwischen 170 und 260° bemerkbare Viskosität erklärt er durch die Hypothese, dass bei 170° das Ausscheiden der neuen Schwefelart anfängt, und dass dasselbe sich durch das ganze Temperaturintervall fortsetzt. Unter diesen Umständen besteht die Masse aus winzigen Tröpfchen zweier Flüssigkeiten, und sie verdankt ihre Viskosität dem Vorherrschen der Oberflächeneigenschaften über diejenigen, welche einer jeden der Flüssigkeiten angehören.

---

[1]) Die Ergebnisse dieser Messungen sollen in einer spätern Abhandlung gegeben werden.

[2]) Compt. rend. **118,** 1045 (1891).

[3]) Journ. f. prakt. Chemie **16, 5** (1839).

Aus Betrachtungen, welche auf der Phasenregel beruhen, lässt sich diese Hypothese leicht prüfen. Eine einzelne Substanz kann in drei Phasen (zwei flüssigen und einer gasförmigen) nur als ein nonvariantes System bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck existieren. Offenbar ist also die stabile Koexistenz beider Flüssigkeiten durch eine ausgedehnte Temperaturzone hindurch garnicht möglich. Auf der andern Seite darf aus vielen Tatsachen geschlossen werden, dass beim Schwefel ein nicht stabiler Zustand bei 170—180° nur wenige Minuten bestehen kann. Um also obige Hypothese zu prüfen, war es nur nötig, eine Probe Schwefel für einige Tage bei einer Temperatur von 180° zu erhalten. Da während dieser Zeit keine Abnahme der Viskosität wahrzunehmen war, sind wir zu dem Schluss berechtigt, dass die grosse Viskosität eine spezifische Eigenschaft des Schwefels bei dieser Temperatur ist.

Auch andere Tatsachen, die später Erwähnung finden werden, waren zu Anfang der Untersuchung bekannt, und dieselben wiesen auch auf einen in der Nähe von 170° liegenden Übergangspunkt hin.

Obschon die Existenz zweier flüssiger Aggregatzustände bis jetzt in keinem ganz einfachen Fall nachgewiesen wurde, so ist doch der scharfe Übergang von kristallinischen Flüssigkeiten[1]) in isotrope, der von uns vermuteten Sachlage gewissermassen analog. Bei diesen eigentümlichen organischen Verbindungen geht die Substanz allerdings erst in flüssige Kristalle über, welche optisch aktiv sind, während geschmolzener Schwefel bei allen Temperaturen isotrop ist, und in dieser Hinsicht sind die Fälle durchaus nicht parallel. Wir sind aber nicht dazu gezwungen, an irgend eine besondere Orientierung der Moleküle gegeneinander oder an eine spezielle Struktur der Moleküle selbst zu glauben, als conditio sine qua non zum Bestehen eines unterschiedlichen, flüssigen Aggregatzustandes. Man braucht nur einen gewissen Grad gegenseitiger Unmischbarkeit anzunehmen, um die Absonderung einer neuen Phase und das Auftreten eines Übergangspunktes genügend zu erklären. Dass eine Art Schwefel — die amorphe — in einer andern Art — der löslichen — in gelöstem Zustand existieren und sich in allen Beziehungen wie ein fremder Körper verhalten kann, wird durch

[1]) Beobachtet wurden diese beim Cholesterylbenzoat (Reinitzer, Monatshefte **9**, 435) und beim *p*-Azoxyphenetol und *p*-Azoxyanisol (Gattermann, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 1738). Für physikalisch-chemische Behandlung dieser Fälle siehe ausser Lehmann, Diese Zeitschr. **4**, 462 (1889); **5**, 427 (1890) usw. — Schenck, Diese Zeitschr. **23**, 703 (1897); **25**, 337. 349 (1898); **27**, 167 (1898); **28**, 280 (1899); **29**, 546 (1899). — Hulett, Diese Zeitschr. **28**, 629 (1899).

die von der ersten erzeugten Gefrierpunktserniedrigung[1]) streng bewiesen. Da es nicht wahrscheinlich ist, dass zwei flüssige Aggregatzustände derselben Substanz vollständig unmischbar wären, so liegt es auf der Hand, dass eine gewisse Menge der über dem Übergangspunkt beständigen Art (S_μ) schon unter diesem Punkt gebildet wird und gelöst in chemischem Gleichgewicht mit der andern (S_λ) existiert. Der Übergang wird dadurch bestimmt, dass die der niedrigern Temperatur eigentümliche Flüssigkeit endlich mit S_μ gesättigt ist. Dieser sondert sich dann, wie aus einer übersättigten Lösung, aus, und die neue Phase enthält nur noch eine begrenzte Menge S_λ in S_μ gelöst. Der S_λ nimmt dann mit steigender Temperatur beständig ab.

Die von uns gebrauchten Methoden. Der Chemiker verfügt jetzt über mehrere Methoden, welche zur Erkennung eines Übergangspunktes und zur genauen Bestimmung dessen Lage anwendbar sind. Beim Auftreten eines solchen Punktes ist bei der Verwandlungstemperatur eine plötzliche Änderung in dem Verhältnis einer jeden physikalischen Eigenschaft zur Temperatur zu beobachten. Die Kurven, welche Viskosität, Dilatation, Löslichkeit, Dampfspannung, Brechungsvermögen usw. darstellen, nehmen bei diesem Punkt sämtlich eine neue Richtung an. Von uns wurden die drei ersten dieser Eigenschaften benutzt. Auch sollte sich bei einem solchen Phänomen gerade, wie beim Schmelzen eines festen Körpers eine Wärmeaufnahme beobachten lassen. Dies war nun beim Schwefel der Fall. Durch diese Mittel wurde das Bestehen eines Übergangspunktes bewiesen, und zwar bei 160°. Die beiden flüssigen Aggregatzustände sind von uns S_λ, bzw. S_μ benannt. Ersterer ist bis 160° der Hauptbestandteil, und von 160° an kommt dem andern diese Rolle zu. Mit Ausnahme einer Reihe von Beobachtungen zwischen 220 und 266° ist bis jetzt kein Versuch gemacht, irgend welche andere über 160° liegende Punkte aufzusuchen.

2. Die Viskositätsänderung beim Übergangspunkt.

Zweck der Versuche. Die Messung von Brunhes und Dussey haben beginnende Viskositätszunahme bei 156—157° festgestellt. Die Ergebnisse dieser Forscher dürfen als genau angenommen werden, trotzdem unsere Beobachtungen die Lage des Übergangs bei 160° bestimmen. Es ist nämlich zu erwarten, dass die beiden Schwefelarten etwas mischbar sein werden, und dass daher die Bildung des in S_λ gelösten S_μ eine nachweisbare Zunahme der Viskosität des erstern veranlassen wird,

[1]) Smith und Holmes, Diese Zeitschr. 42, 469 (1903).

schon ehe der tatsächliche Umwandlungspunkt erreicht wird. Was diese Eigenschaft anging, war es daher unsere einzige Aufgabe, das Verhalten des mit Ammoniak behandelten Schwefels, der ja keinen amorphen beim Abkühlen entstehen lässt, mit dem des gewöhnlichen Schwefels zu vergleichen. Es wurde von uns schon früher[1]) bemerkt, dass diese Art in der Tat den dickflüssigen Zustand annimmt. Es blieb daher übrig, zu bestimmen, ob diese Erscheinung bei derselben oder bei einer andern Temperatur eintritt.

Die Versuchsmethode. Die ersten Versuche zeigten, dass die niedrigste Temperatur der beginnenden Viskositätszunahme durch zu rasches Erhitzen sehr leicht überschritten wurde. Ein derartiges Verhalten liess sich erwarten, denn es könnte eine Übersättigung von S_λ mit S_μ ohne Schwierigkeit vorkommen und die Absonderung der neuen Phase somit auf eine höhere Temperatur verschoben werden. Massregeln zur sehr langsamen und leicht kontrollierbaren Erhöhung der Temperatur waren unbedingt notwendig, damit immer Zeit gegeben wurde zur kontinuierlichen Ausgleichung des einem jeden Wärmegrad entsprechenden Gleichgewichtszustandes. Zur Füllung des Dampfmantels wurde daher unter vermindertem Drucke kochendes α-Dichlorhydrin (Siedepunkt 174°) benutzt. Mittels dieser Einrichtung konnten kleine Temperaturänderungen durch Variieren des Druckes hervorgebracht werden[2]). In der Nähe des Übergangspunktes wurde das Steigen der Temperatur auf 1° in der Stunde beschränkt. Der Apparat bestand aus einer äussern Röhre, wie sie bei der V. Meyerschen Dampfdichtemethode gebraucht wird. Hierin befand sich das Dichlorhydrin. Eine innere luftdicht eingepasste Röhre enthielt geschmolzenes Paraffin. Letzteres diente dazu, eine stetige Zunahme der Temperatur des Schwefels zu erhalten, trotz der etwas unstetigen Änderungen in der Temperatur des umgebenden Dampfmantels. Das mit Schwefel beschickte Rohr stand in dem Paraffin. Es war bei uns nicht wie in den Versuchen von Brunhes und Dussey das Ziel, den Punkt der grössten Fluidität aufzufinden, sondern einen etwas höher liegenden Punkt, bei welchem schon ein leicht bemerkbarer Grad erhöhter Viskosität sich eingestellt hat. Mittels eines mit einer Schlinge versehenen dünnen Platindrahts vermochten wir den gewünschten Punkt leicht innerhalb 0·5° zu bestimmen. Nach dieser Art der Beobachtung schien der Schwefel bei 159° noch immer so dünn-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2993.

[2]) Ramsay und Young, Journ. Chem. Soc. **47**, 640 (1885). Ein grosser Vakuumbehälter und selbsttätiger Druckregulator ermöglichten das Aufrechterhalten einer Temperatur für beliebig lange Zeit.

flüssig zu sein wie bei 120°. Dagegen bei 160° war derselbe schon so dickflüssig geworden, dass der Draht nur langsam niederzusinken vermochte. Dieser Grad der Genauigkeit genügte unserm Zweck vollständig; denn es war hier einfach eine Frage, ob 12% eines fremden Körpers vorhanden waren oder nicht[1]).

Die Ergebnisse. Das Eintreten der Viskosität wurde bei folgenden Temperaturen beobachtet:

Gewöhnlicher Schwefel	159·5°	
	159·7	
	159·1	
		Mittel **159·4°**
Mit NH_3 behandelter Schwefel	159·5°	
	159·5	
		Mittel **159·5°**

Schreckt man gewöhnlichen Schwefel von 160° ab, so findet man 11% unlöslichen Schwefel. Um Gewissheit darüber zu gewinnen, dass kein Irrtum gemacht worden war, wurde eine der mit Ammoniak behandelten Proben in Eiswasser gegossen. In derselben liess sich durch Extraktion absolut kein amorpher Schwefel auffinden.

Die in diesem und in den nachfolgenden Abschnitten beschriebenen Versuche wurden sämtlich auch mit destilliertem Schwefel wiederholt. Dessen Verhalten war nämlich immer von dem des umkristallisierten Schwefels in dem Sinne verschieden, dass er sich leichter überhitzen liess. So konnte an ihm bei 160° keine merklich erhöhte Viskosität wahrgenommen werden, und zwar selbst nach halbstündigem Verweilen auf dieser Temperatur. Erst bei 161·5—162° wurde die Substanz dickflüssig und auch dann allmählich. Bei festen Körpern sind keine Fälle der Überhitzung bekannt, wohl aber bei Flüssigkeiten, wo sowohl Überhitzen als Unterkühlen häufig vorkommen. Es war deshalb an der Richtigkeit dieser Erklärung nicht zu zweifeln.

3. Die Wärmeaufnahme beim Übergangspunkt.

Frühere Beobachtungen. Marx[2]) war der erste, dem die Unregelmässigkeiten des Temperaturverlaufs beim Erhitzen oder Abkühlen des Schwefels auffielen. Bei der Untersuchung dieses Gegenstandes

[1]) Fussend auf dem Ergebnis eines weiterhin beschriebenen Versuches könnten wir in roher Schätzung die Wirkung einer solchen Menge amorphen Schwefels berechnen. Indem der Körper in gelöstem Zustande das Molekulargewicht S_8 besitzt, war bei der An-, resp. Abwesenheit ein Unterschied in dem Übergangspunkt von ungefähr 36° zu erwarten.

[2]) Schweigg. Journ. **60,** 1 (1830).



fand Frankenheim[1]), dass Proben, welche mit verschiedener Geschwindigkeit erhitzt wurden, ja verschiedene Proben auf dieselbe Weise erhitzt, sich verschiedenartig verhielten. Von ihm wurden sämtliche Unregelmässigkeiten bis auf eine, bei 250—260° auftretende, den Viskositätsänderungen zugeschrieben, indem dieselbe ungleiche Verteilung der Wärme sowohl bei aufsteigender wie bei sinkender Temperatur zuliess. Bei 250—260° sollten aber alle Proben bei steigender Temperatur eine nachweisbare Wärmeaufnahme aufweisen. Dagegen fand Deville[2]) das Verhalten bei 250—260° normal. Derselbe meinte jedoch, bei aufsteigender Temperatur eine Abgabe von Wärme bei 120—160° und wieder bei 180—230° beobachten zu können. Beim Abkühlen traten eine kleine Wärmeentwicklung bei 240—210°, eine Aufnahme der Wärme bei 180—160°, vielleicht eine kleine Abgabe bei 160—145° und bei 145—135° eine Wärmeaufnahme auf. Als den einzig bedeutungsvollen Teil des Phänomens sah er die Wärmeentwicklung zwischen zwischen 240 und 210° an und erklärte die Erscheinung dadurch, dass in dieser Gegend das Maximum der Viskosität sich vorfindet. Von Schaum[3]) rührt die Beobachtung her, dass Schwefel, der in einem Bade beständig steigender Temperatur steht, in der Nähe von 168° eine merkliche Wärmeaufnahme aufweist, die durch ein plötzliches Sinken des Fadens eines eingesetzten Thermometers angezeigt wird. So fiel z. B. bei verschiedenen Versuchen das Quecksilber von 168·0 auf 166·3°, von 168·6 auf 166·8° und von 167·8 auf 166·8°, um sofort wieder aufzusteigen.

In keiner dieser Untersuchungen wird der Gebrauch eines Rührapparats zur Beseitigung des ungleichmässigen Erhitzens erwähnt.

Die Notwendigkeit des Rührens. Wie unberechenbar die Ergebnisse von Versuchen sind, bei welchen das Rühren unterlassen wird, wurde gleich bei den ersten Beobachtungen klar. So z. B. waren die Temperaturablesungen in Zwischenräumen von einer Minute während eines Teils eines Versuches folgende:

Beim Erhitzen:

157·5° 160° 162° 164° 166° 167·5° 166·5° 168° 170° 172°

Beim Abkühlen:

175·5° 172° 168·5° 164·5° 159·5° 145° 138·5° 134° 129·5°

Beim Erhitzen brauchte der Aufgang von 164 auf 166° eine Minute, der von 167·5—168° aber zwei Minuten. Im Abkühlen war die

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **16**, 7 (1839).

[2]) Ann. Chim. Phys. (3) **47**, 94 (1846).

[3]) Lieb. Ann. **308**, 25 (1899).

Temperaturabnahme bei 168·5° nur 4° pro Minute, bei 159·5° dagegen 14·5°. Mit andern Worten, es fand eine scheinbare Aufnahme der Wärme im Hinauf-, sowie im Hinuntergehen statt, was sich mit den Gesetzen der Energie nicht verträgt. Die Ursache des plötzlichen Abfalls der Temperatur wurde darin gefunden, dass ein Klumpen zähen, schlechtleitenden Schwefels um den Kolben des Instruments hängen blieb, nachdem die näher an den Wänden liegenden Teile schon dünnflüssig geworden waren. Infolge der plötzlichen Loslösung des erstern trat der jähe Fall des Quecksilbers ein.

Die Neigung zu mehr oder weniger starker Überhitzung. Selbst bei kräftig gerührtem Schwefel sind die Punkte, bei welchen mit zunehmender Temperatur Wärmeaufnahme beobachtet wurde, bei jedem Versuch verschieden gewesen. So trat mit geschmolzenem, rhombischem Schwefel das Phänomen bei 169, 167 und 170·5° je nach der Erhitzungsgeschwindigkeit auf. Bei ähnlichen Proben, die mit Ammoniak behandelt worden waren, war die Wärmeabsorption weniger merklich, und die Temperaturen waren manchmal niedriger: 160—162°, 167·5°, 161°. Durch Umkristallisation aus andern Lösungsmitteln als Schwefelkohlenstoff wurden deutlichere Resultate erzielt. Die gebrauchten Lösungsmittel, sowie die Punkte, bei welchen die Wärmeaufnahme beobachtet wurde, waren folgende: Chloroform 176° (fiel auf 171·5°), Toluol 183° (fiel auf 177·8°). Zweimal destillierter und nachher aus Schwefelkohlenstoff umkristallisierter Schwefel ergab einen Fall von 179 auf 174·5°. Destillierter Schwefel wies entweder keine Unterbrechung in der Stetigkeit der Temperaturzunahme oder höchstens eine kaum merkbare auf.

In allen Fällen, in denen eine Absorption der Wärme nachgewiesen wurde, trat gleichzeitig auch eine bedeutende Erhöhung der Viskosität ein. Beim destillierten Schwefel aber kam die Erhöhung der Viskosität nach und nach zustande.

Bei dieser Versuchsmethode, bei der ein rascher Aufgang der Temperatur unvermeidlich war, erlitten offenbar die verschiedenen Proben in verschiedenem Masse Überhitzung. Es waren somit die Ergebnisse nur verwertbar, um zu beweisen, dass kleine Spuren von Verunreinigungen einen grossen Einfluss auf die Leichtigkeit, mit welcher Überhitzung stattfindet, ausüben.

Die niedrigste Temperatur, bei welcher Wärmeabsorption zu beobachten ist. Um zu vermeiden, dass infolge der raschen Temperaturzunahme der Übergangspunkt nach oben überschritten wurde, richteten wir ein Bad ein, dessen Temperatur bei irgend einem bestimmten

Wert erhalten werden konnte. Der in einer Röhre enthaltene und kräftig gerührte Schwefel wurde in dasselbe gestellt. Unter diesen Umständen fanden wir, dass bei geschmolzenem, rhombischem Schwefel nach genügend langem Verbleiben auf 162·5° oder einer höhern Temperatur ein plötzliches Sinken eines eingesenkten Thermometers sich zeigte, indem gleichzeitig die Masse dickflüssig wurde. Es dauerte manchmal eine halbe Stunde, ehe die Erscheinungen sich einstellten. Wenn der Schwefel auf Temperaturen unter 162·5° erhalten wurde, so war keine Wärmeaufnahme zu beobachten. Nur bei einem Versuch fiel die Temperatur bis auf 161·5°, in allen andern Fällen kam das Quecksilber bei 162° zum Stillstand. Bei aus Toluol umkristallisiertem Schwefel war die Erscheinung besonders deutlich, indem die Temperatur bei 163° während 15 Minuten stehen blieb, um dann plötzlich auf 162° zu fallen. Bei destilliertem Schwefel konnte jedoch bei 163° keine Aufnahme von Wärme bemerkt werden, und die Probe wurde bei dieser Temperatur langsam dickflüssig. Animpfen mit braunem, dickflüssigem Schwefel übte bei keinem der Versuche eine besondere Wirkung aus. Geschmolzener, rhombischer, mit Ammoniak behandelter Schwefel verhielt sich genau wie gewöhnlicher.

Die Versuchsmethode konnte den Übergangspunkt nicht genau angeben, zeigte aber, dass dessen Lage gewiss unter 162° war. Aus den Ergebnissen war auch sofort ersichtlich, dass bei verschiedenen Proben dafür derselbe Wert erhalten wird, gleichgültig ob dieselben imstande waren, beim Unterkühlen unlöslichen Schwefel zu geben oder nicht.

4. Die Löslichkeiten der beiden flüssigen Schwefelarten.

Vorversuche. Wir erwarteten, bei den beiden flüssigen Schwefelarten in Beziehung auf dasselbe Lösungsmittel verschiedene Löslichkeitskurven zu erhalten. Von den ersten Versuchen wurde diese Erwartung noch in weit befriedigenderer Weise erfüllt, als erhofft wurde. Der Schwefel löste sich leicht in geschmolzenem Diphenylmethan, Diphenyl, β-Naphtol und Triphenylmethan auf, und zwar, ohne dass selbst bei 200° sichtbare chemische Wechselwirkung eintrat. In jeder dieser vier Substanzen schien Schwefel bei 170° sehr löslich zu sein. In jedem Falle wurde beim Abkühlen die Sättigungstemperatur erreicht, und es schied sich flüssiger Schwefel aus. In jedem Falle klärte sich die Trübung bei der nochmaligen Erhöhung der Temperatur anfangs auf, um aber bei höhern über 170° liegenden Temperaturen unter Ausscheidung von Schwefel wieder zu erscheinen. So fanden z. B. mit 18 g Schwefel

und 10 g Triphenylmethan die Bildungen der neuen Phasen bei 147, resp. 214·5° statt.

Da die gleiche Substanz nicht bei zwei verschiedenen Temperaturen ein stabiles System mit Lösungen gleicher Konzentration bilden kann, so folgt, dass entweder der gelöste Schwefel sich ändert, oder die ausgeschiedene und in Kontakt mit der Lösung gebliebenen Schwefelproben verschieden waren. In jedem der Versuche war der bei der Abkühlung erschienene Schwefel hellgelb gefärbt und dünnflüssig, während der beim Erhitzen abgesonderte tiefbraun gefärbt und dickflüssig war. Es wurde daher geschlossen, dass die Verschiedenheit in der Schwefelphase lag. Mit Rücksicht auf das van't Hoffsche Gesetz war es weiter klar, dass in diesen Lösungsmitteln der S_λ sich mit Wärmeaufnahme auflöst und eine aufsteigende Löslichkeitskurve besitzen sollte, und dass dagegen der S_μ sich mit Wärmeabgabe auflösen, und eine absteigende Löslichkeitskurve haben müsste.

Der ausgeschiedene Schwefel war natürlich immer eine Lösung des Lösungsmittels in Schwefel und nicht reiner Schwefel. Eine plötzliche Trübung der Schwefelphase für sich, die bei der Abkühlung eintrat, zeichnete die Absonderung einer neuen hauptsächlich aus dem ursprünglichen Lösungsmittel bestehenden Phase aus.

Es ist uns nicht gelungen, ein Lösungsmittel aufzufinden, mit welchem die Löslichkeit über die ganze Strecke von 110—210° gemessen werden konnte, ohne dass gegen 160—170° vollständige Mischbarkeit eintrat. Eine Kreuzung der beiden Kurven war also nicht zu beobachten, und es führen diese Messungen zwar zu einem überzeugenden Beweis der absolut verschiedenen Natur der beiden Flüssigkeiten, aber nicht zu einer Bestimmung des Übergangspunktes. Es war dies aber ohne Bedeutung, denn es würde ein solcher Kreuzungspunkt sich auf das Gleichgewicht beziehen zwischen der Lösung und zweier Lösungen des Lösungsmittels in Schwefel und nicht zwischen zwei reinen Schwefelarten. Die Kreuzungstemperatur könnte daher sehr weit von dem eigentlichen Übergangspunkt entfernt liegen.

Die Versuchsmethode und die Ergebnisse der Messungen der Löslichkeit. Zur Messung der Löslichkeit wurde die synthetische Methode angewendet. Einem abgemessenen Quantum des organischen Lösemittels wurde eine gewogene Menge Schwefel zugegeben. Nachdem durch Erhitzen in einem Paraffinbad die Mischung vollständig klar und homogen geworden, wurde die Flamme entfernt und die Temperatur abgelesen, bei der sich die Flüssigkeit zu trüben begann. Nach Bestätigung der Beobachtung wurde eine weitere bekannte Menge Schwefel

eingeworfen und das Verfahren wiederholt. Die bei den höhern Temperaturen liegenden Sättigungspunkte wurden in entsprechender Weise bestimmt. Reiner umkristallisierter Schwefel wurde benutzt. Die Resultate waren wie folgt.

Triphenylmethan. Die Sättigungspunkte für S_λ, also die bei niedrigen Temperaturen, stehen auf der linken Seite, die für S_μ auf der rechten. In jedem Falle gibt die erste Spalte (S) die Menge Schwefel auf 10 g Triphenylmethan; die zweite Spalte (t) die Trübungstemperaturen.

S_λ		S_μ	
S	t	S	t
4·47	108·5	18·20	214·5
5·48	117·0	20·74	211·0
7·02	127·0	25·15	206·0
8·09	131·0	30·89	203·0
9·68	136·5	36·29	200·0
11·46	141·0	42·19	199·0
13·37	144·0	54·85	198·0
16·45	146·0		
19·68	146·5		
23·04	147·0		
29·33	146·0		

Die Kurven sind in Fig. 1 angegeben, indem die Temperaturen wagerecht und die Konzentrationen senkrecht aufgetragen sind. Die letzte Beobachtung auf der niedrigern Kurve (146°) liegt auf dem obern Zweige dieser Kurve, und in diesem Versuch wurde, wie erwartet, Triphenylmethan und nicht Schwefel ausgeschieden.

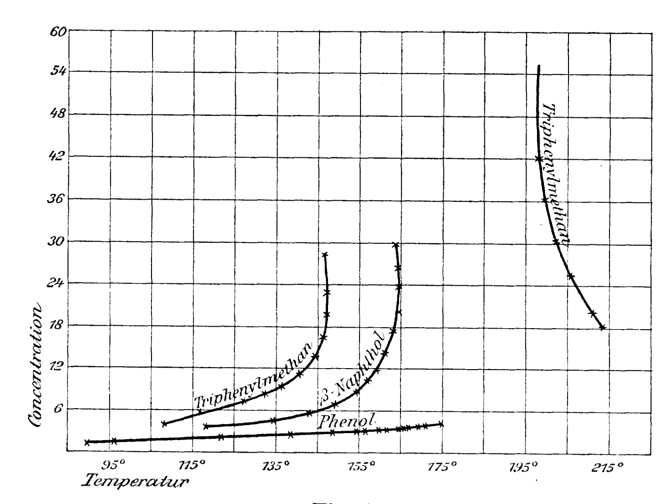


Fig. 1.

β-Naphtol. Es wurden mit dieser Substanz zwei Reihen von Messungen der niedrigern Sättigungspunkte gemacht. In der ersten (I) wurde gewöhnlicher umkristallisierter Schwefel gebraucht; in der andern (II) mit Ammoniak behandelter Schwefel[1]). Es wurden keine Beobachtungen der höhern Sättigungspunkte angestellt, weil bei den hohen über 200° liegenden Temperaturen chemische Einwirkung sich zeigte.

I.		II.	
S	*t*	*S*	*t*
3·40	118·0	4·88	134·5
4·66	132·5	9·74	157·0
5·93	143·5	11·93	160·5
7·00	149·5	14·51	162·5
8·41	154·0	17·76	164·5
		20·97	163·0
Hier zerbrach die Röhre, und die Beobachtungen mussten unterbrochen werden.		23·81	163·8
		26·48	163·8
		30·00	163·0

Die beiden letzten Beobachtungen der zweiten Reihe beziehen sich auf Ausscheidung von β-Naphtol und liegen auf dem obern Zweige der Kurve (Fig. 1).

Phenol. Die mit Phenol angestellte Reihe wurde natürlich durch den Siedepunkt der organischen Verbindung begrenzt. Es wurde geschmolzener, mit Ammoniak behandelter Schwefel benutzt[2]).

S	*t*	*S*	*t*
0·91	89·5	2·96	162·0
1·04	96·5	3·07	164·5
1·53	122·5	3·16	166·0
1·99	138·0	3·24	167·5
2·36	148·5	3·35	170·0
2·63	155·0	3·49	172·0
2·71	157·5	3·65	175·0
2·86	160·5		

In der aus diesen Ergebnissen abgeleiteten Kurve (Fig. 1) ist kein Knick zu bemerken, obschon die höchste Temperatur weit über dem Übergangspunkt liegt. Angesichts der im nachfolgenden Abschnitt beschriebenen Versuche, welche die durch die Anwesenheit von fremden Körpern bewirkte bedeutende Erhöhung dieses Punktes dartun, ist es

[1]) Im zweiten Falle jedoch bei plötzlicher Abkühlung der Lösung von 163° nach Beendigung der Messungen fand sich 4·3% amorpher Schwefel im Produkt vor (siehe hierauffolgende Abhandlung III, Abteilung 7).

[2]) Als die homogene um 27% schwefelhaltige Lösung von über 175° rasch abgekühlt wurde, fand sich im Schwefel 4·84% der unlöslichen Art vor.

aber leicht denkbar, dass der Übergangspunkt von mit Phenol gesättigtem Schwefel sogar noch über 175° liegt.

Beim Versuche, ununterbrochene Messungen zu erhalten, die sich bis jenseits des Übergangspunkts erstrecken, wurden mehrere Reihen von Beobachtungen gemacht unter Benutzung von Lösungen von Schwefel in Triphenylmethan, dem verschiedene Mengen Phenol zugesetzt waren. Wir hofften so, die in Triphenylmethan sehr hohen Löslichkeitswerte etwas herabzusetzen. Bei diesen Versuchen wurde ein bei 180·5° gelegener Punkt erreicht, ohne dass die Kurve einen Knick zeigte. Aus diesen Reihen sei nur eine Beobachtung erwähnt. Sie betrifft die doppelte Ausscheidung vom Schwefel. Bei Anwesenheit von 2·5 g Phenol, 7·5 g Triphenylmethan und 25·36 g Schwefel findet die Ausscheidung bei 158·5°, sowie bei 208·5° statt.

5. Die dilatometrische Untersuchung des Übergangspunktes.

Frühere Messungen. Die einzige vollständige, sich von 110° bis auf den Siedepunkt erstreckende Reihe von Beobachtungen des Ausdehnungskoeffizienten rührt von Moitessier[1]) her. Die von ihm gefundenen Werte sind folgende:

110—120°	0·000551	225—250°	0·000338
120—140°	0·000490	250—275°	0·000358
140—160°	0·000380	275—300°	0·000374
160—180°	0·000210	300—350°	0·000401
180—200°	0·000262	350—400°	0·000437
200—225°	0·000320	400—440°	0·000469

Diese Ziffern zeigen bis zu 160—180° eine scharfe Abnahme an und danach eine schnelle Zunahme. Graphisch dargestellt ergeben sie eine V-förmige Kurve mit dem Minimum genau bei 170°. Moitessier meinte, dass die Abnahme des Koeffizienten mit der Bildung zunehmender Mengen amorphen Schwefels zusammenhänge. Fussend auf der Annahme, dass dieser Körper in flüssigem Zustand viel dichter als der lösliche Schwefel sei, glaubte er, dass dessen Entstehung mit einer Zusammenziehung verbunden war, die die natürliche Ausdehnung des Schwefels zum Teil vernichtete. Er bestimmte die Mengen unlöslichen Schwefels, welche durch Abkühlung der Substanz von einer Reihe Temperaturen entstanden. Die Ausbeute stieg stetig bis auf 22·6 % bei 179·4°. Bei 213·5° war sie 27 % und bei höhern Temperaturen ungefähr dieselbe. Er dachte daher, dass entweder die Menge amorphen Schwefels über 180° konstant wurde oder vielleicht das ganze Material

[1]) Mém. Acad. de Montpellier **6**, 107 (1864).

in diese Form übergegangen war. Jedenfalls waren die Koeffizienten über diese Temperatur hinaus die einer Substanz, deren Zusammensetzung sich nicht mehr änderte.

Es wurde von Moitessier bemerkt, dass bei jeder Temperatur eine gewisse Zeit verlief, ehe der Schwefel einen Zustand des Gleichgewichts erreichte. So wurden bei dem raschen Übertragen eines Dilatometers aus einem bei 140° gehaltenen Bad in ein bei 171° gehaltenes folgende Ablesungen in Zeitintervallen von 1 Minute genommen:

Zeit:	1′	2′	3′	4′	5′	6′	7′	8′	15′
Ablesung:	47·5	48·2	48·5	49·0	48·5	47·9	47·8	47·8	47·8

Der Schwefel erreichte in 4 Minuten die neue Temperatur und zeigte dabei sein grösstes Volumen. Es verliefen aber noch 3 Minuten, bevor eine innere Umwandlung sich vollzog, und erst nach 7 Minuten wurde das Volumen konstant. Es ist nachdrücklich zu bemerken, dass bei diesem Versuch der Schwefel sich der Umwandlung unterziehen müsste, dessen Vorkommen bei 160° von uns konstatiert wird. In einem ähnlichen Versuch, wobei das Dilatometer schnell von 135 auf 163° gebracht wurde, war die Wirkung viel kleiner:

Zeit:	1′	5′	7′	15′
Ablesung:	45·0	47·5	47·0	47·0

Die zur dilatometrischen Bestimmung des Übergangspunktes gebrauchte Methode. Es kann ein dem obigen ähnlicher Versuch mit festem Schwefel und Öl als Dilatometerflüssigkeit angestellt werden, und zwar so, dass das Instrument von einer unterhalb 95·6° liegenden Temperatur auf eine oberhalb 95·6° liegende gebracht wird; die neue Temperatur wird dann in einigen Minuten erreicht, während sich die Volumenveränderung noch durch viele Stunden fortsetzt. Die Umsetzung von rhombischem in monoklinen Schwefel, welche dabei vorgeht, verläuft nämlich sehr langsam. Es konnte daher Reicher[1]) sehr leicht zwei Temperaturen bestimmen, welche nur um 1° voneinander entfernt waren, und zwar so, dass bei der niedrigern monokliner Schwefel sich in rhombischen unter beständiger Kontraktion verwandelte, während bei der höhern die umgekehrte Wirkung unter Ausdehnung stattfand. Bei einer halbwegs zwischenliegenden Temperatur war keine Volumenveränderung mehr wahrzunehmen. Im vorliegenden Falle wird in geschmolzenem Schwefel die Umwandlung vollständig, sobald die neue Temperatur erreicht wird, und es decken sich somit die Volumenveränderungen, welche die beiden Phänomene begleiten derart, dass dieselben nicht unterschieden werden können. Es ist daher die Methode

[1]) Zeitschr. f. Krystallogr. 8, 593 (1884).

von Reicher, der Übergang von S_λ in S_μ, unanwendbar. Wir entschlossen uns deshalb, die Lage des Übergangspunktes genauer zu bestimmen durch Messungen der Ausdehnungen in der Nähe des Punktes über kleinere Intervalle, als wie sie von Moitessier gebraucht wurden.

Die Gestaltung des Apparats und die Methode, eine Reihenfolge konstanter Temperaturen zu erhalten, waren dieselben, wie sie zur Beobachtung des Eintretens der erhöhten Viskosität benutzt wurden. Die Kolben der Dilatometer fassten ungefähr 20 ccm; eine Länge der mit denselben verbundenen Kapillare, welche dem Abstand zwischen zwei Teilstrichen der willkürlichen Skala entsprach, enthielt ungefähr 0·0004 ccm. Nach der Füllung wurde das Dilatometer 1—1½ Stunden bei der Anfangstemperatur stehen gelassen, um einen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Bei jeder der nachfolgenden Temperaturen wurde die endgültige Ablesung erst dann notiert, nachdem mehrere Beobachtungen die Erreichung eines konstanten Volumens erwiesen hatten. Auf diese Weise blieb der Schwefel 25—40 Minuten bei jeder Temperaturstufe stehen. In der Nähe des Übergangspunktes wurden die Ablesungen in Zwischenräumen von 1° gemacht.

Als Beobachtungsmaterial wurden gebraucht: 1. zweimal destillierter Schwefel, 2. derselbe nachher geschmolzen und mit Ammoniak behandelt, 3. umkristallisierter Schwefel geschmolzen und mit Ammoniak behandelt. Mit einer jeden dieser drei Substanzen wurden zwei Beobachtungsreihen ausgeführt. Bei der einen stieg die Temperatur stufenweise, und es fand die Umwandlung S_λ in S_μ statt. Bei der andern, welche der ersten sogleich nachfolgte, ging die Temperatur herunter, und die Umwandlung war die entgegengesetzte.

Das in den ersten und letzten der drei Serien von Ablesungen gebrauchte Dilatometer wurde genau kalibriert, damit die tatsächlichen Koeffizienten ermittelt werden konnten. Zur blossen Bestimmung des Übergangspunktes aber war das Kalibrieren, sowie die Berücksichtigung des Ausdehnungskoeffizienten des Glases ganz überflüssig. In der folgenden Tabelle sind daher die unkorrigierten Ablesungen angegeben worden. In den mit „Mittlere Temperatur“ bezeichneten Spalten wurden die Mittel der Temperaturen angegeben, welche zwei aufeinanderfolgenden Ablesungen entsprechen. In den andern, mit „Ausdehnung für 1°“ bezeichneten Spalten, erscheint die Ausdehnung pro Grad zwischen zwei aufeinanderfolgenden Temperaturen ausgedrückt in Teilstrichen der willkürlichen Skala. So z. B. in der ersten Spalte ist 161·3° das Mittel der aufeinanderfolgenden Temperaturen 160·8° und 161·9°. Die Ausdehnung für diese Erwärmung von 1·1° war 4·7 Teilstriche oder 4·3 pro 1°.

Destillierter Schwefel		Destillierter $S + NH_3$		Kristallisierter $S + NH_3$	
Bei steigender Temperatur		Bei steigender Temperatur		Bei steigender Temperatur	
Mittlere Temperatur	Ausdehnung für 1°	Mittlere Temperatur	Ausdehnung für 1°	Mittlere Temperatur	Ausdehnung für 1°
154·2	17·3	156·6	13·9	154·4	17·5
156·2	13·7	158·4	6·8	157·8	10·8
157·9	8·9	159·9	3·0	160·2	2·6
159·2	6·3	161·1	3·2	161·3	2·9
160·2	4·6	162·2	3·6	162·6	4·2
161·3	4·3	163·5	4·4	164·1	4·4
162·4	4·8	165·0	5·0	166·1	5·4
163·7	5·0			168·3	6·8
166·0	5·6				
168·9	7·0				
Bei abnehmender Temperatur		Bei abnehmender Temperatur		Bei abnehmender Temperatur	
169·9	7·8	167·3	5·8	168·9	7·1
167·7	6·3	165·3	5·4	166·9	6·5
164·6	5·3	162·8	3·6	164·7	6·1
162·4	4·3	160·1	2·8	163·0	4·9
160·8	4·3	157·6	9·8	161·4	4·3
159·8	4·5			160·3	5·0
157·9	9·0			158·7	7·7
154·9	16·9			156·9	13·3
				155·2	16·0

Mittels graphischer Interpolation lassen sich die folgenden Werte aus den gesondert verwendeten sechs Beobachtungsergebnissen ermitteln:

	Bei steigender Temperatur	Bei abnehmender Temperatur
Destillierter Schwefel	160·2	160·2
„ „ + Ammoniak	160·0	160·2
Kristallisierter „ + „	160·2	160·0

Das Mittel aller dieser Ergebnisse beträgt 160°. Es ist ersichtlich, dass kein Unterschied zwischen den gewöhnlichen Schwefelproben und jenen besteht, die durch Behandlung mit Ammoniak die Fähigkeit verloren hatten, beim Abkühlen unlöslichen Schwefel zu bilden. In jedem einzelnen Fall wurde ein Teil des verwendeten Schwefels plötzlich abgekühlt, um die Wirksamkeit der Behandlung zu kontrollieren.

Die tatsächlichen Werte der Ausdehnungskoeffizienten des Schwefels in der Nähe des Übergangspunktes. Wir kalibrierten das Dilatometer, welches in der ersten und dritten der obigen drei Beobachtungsserien verwendet worden war, um die tatsächlichen Werte der Ausdehnungskoeffizienten in diesem interessanten Temperaturintervall zu erfahren.

Das Kapillarrohr hatte eine gute zylindrische Bohrung, und Korrekturen waren wegen der geringfügigen Unregelmässigkeiten nicht notwendig; ferner waren auch Kugel und Kapillare vollkommen im Bad. Die Konstanten des Dilatometers betrugen:

Volumen des Dilatometers bei 0° bis zum Nullpunkt der willkürlichen Skala	19·738 ccm
Volumen der Kapillare pro cm bei 21°	0·00616 ccm
„ „ „ „ Skalenteil bei 21°	0·000414 ccm
100 Skalenteile = 6·72 cm.	
Ausdehnungskoeffizient des Glases	0·000029

Aus diesen Daten lässt sich das Volumen eines Skalenteils bei 160° zu 0·000415 ccm berechnen. Das Volumen der Kugel bis zum Nullpunkt der Skala beträgt, wobei ebenfalls die Ausdehnung des Glases berücksichtigt ist:

bei 150°	19·824 ccm	= 47768 Skalenteile
„ 160°	19·830 ccm	= 47782 „
„ 170°	19·836 ccm	= 47796 „

Volumina bei zwischenliegenden Temperaturen können aus obigen durch Interpolation erhalten werden.

In den folgenden Tafeln bedeuten die zweite und dritte Kolumne Temperatur, bzw. Skalenablesungen. Das angewandte Thermometer war mit einem Normalthermometer bei 100° verglichen worden und stimmte mit diesem innerhalb 0·1° überein. Die vierte Kolumne gibt das Verhältnis des Unterschieds zwischen sukzessiven Skalenablesungen und des Unterschieds zwischen sukzessiven Temperaturen an, d. h. die anscheinende Ausdehnung pro Grad. Die erste Kolumne zeigt das Mittel zweier aufeinanderfolgender Temperaturen, und in der fünften Kolumne befindet sich der entsprechende Ausdehnungskoeffizient. Die erste Serie war mit destilliertem Schwefel, die zweite mit geschmolzenem, kristallisiertem Schwefel ausgeführt worden, der vorher mit Ammoniak behandelt worden war. In beiden stellt die erste Gruppe Ablesungen bei steigender, die zweite bei fallender Temperatur dar.

Um Mittelwerte für den Koeffizienten zu erzielen, wurden alle Resultate graphisch in Fig. 2 dargestellt (Temperatur auf der *X*-, Koeffizient auf der *Y*-Achse) und eine Kurve durch die Punkte gezogen. Als völlig zuverlässig wurden nur jene Punkte angesehen, welche von Temperaturablesungen abgeleitet waren, welche beide auf demselben Teil der Kurve lagen. Wenn die Ablesungen auf entgegengesetzten Seiten des Minimums sind, so zeigt der abgeleitete Punkt nicht die tatsächliche Richtung der Kurve an. Die letztern Punkte, welche in den

Ausdehnungskoeffizient. Erste Serie. Destillierter Schwefel.

Mittlere Temperatur	Temperatur-ablesung	Skalenablesung	Anscheinende Ausdehnung pro 1°	Koeffizient
	153·2°	0		
154·2°	155·2	34·7	17·3	0·000363
156·2	157·2	62·2	13·7	0·000287
157·9	158·7	76·0	8·9	0·000192
159·2	159·6	81·4	6·3	0·000125
160·2	160·8	87·0	4·6	0·000097 ×
161·3	161·9	91·7	4·3	0·000089 ×
162·4	163·0	97·0	4·8	0·000102
163·7	164·5	104·5	5·0	0·000104
166·0	167·5	121·2	5·6	0·000116
168·9	170·4	141·5	7·0	0·000146
	170·5	142·8		
169·9	169·4	134·2	7·8	0·000163
167·7	166·0	112·6	6·3	0·000132
164·6	163·3	98·2	5·3	0·000111
162·4	161·5	90·5	4·3	0·000089
160·8	160·2	84·9	4·3	0·000090 ×
159·8	159·4	81·3	4·5	0·000094 ×
157·9	156·4	53·2	9·0	0·000195
154·9	153·5	4·2	16·9	0·000338

Ausdehnungskoeffizient. Zweite Serie. Kristallisierter Schwefel + NH_3.

Mittlere Temperatur	Temperatur-ablesung	Skalenablesung	Anscheinende Ausdehnung pro 1°	Koeffizient
	152·8°	15·3		
154·4°	156·0	71·4	17·5	0·000367
157·8	159·7	111·3	10·8	0·000225
160·2	160·8	114·2	2·6	0·000055 ×
161·3	161·9	117·4	2·9	0·000060 ×
162·6	163·3	123·3	4·2	0·000088
164·1	165·0	130·8	4·4	0·000092
166·1	167·2	142·7	5·4	0·000112
168·3	169·4	157·6	6·8	0·000141
	169·5	130·5		
168·9	168·4	122·7	7·1	0·000048
166·9	165·5	103·7	6·5	0·000136
164·7	164·0	94·5	6·1	0·000128
163·0	162·0	84·7	4·9	0·000102
161·4	160·8	79·5	4·3	0·000090 ×
160·3	159·8	74·5	5·0	0·000104 ×
158·7	157·7	58·2	7·7	0·000162
156·9	156·2	38·2	13·3	0·000279
155·2	154·3	7·8	16·0	0·000335

Tabellen, die mit × bezeichnet und denen in Fig. 2 Kreise umzogen sind, gründen sich auf Ablesungen, von denen eine in der kritischen Region von 159·8—161° lag. Eine kurze Überlegung zeigt indes, dass von diesen Werten diejenigen verhältnismässig am genauesten sind,

welche dem niedrigsten Koeffizienten entsprechen. Deshalb wurde bei der Konstruktion der Kurve das grösste Gewicht auf die beiden niedrigsten Punkte dieser Art gelegt. Die folgende Tabelle gibt für jeden Grad zwischen 154 und 170° die Werte der Koeffzienten, wie sie von der Kurve abgelesen werden können. Der mittlere Fehler ausserhalb der Region von 1° zu beiden Seiten des Minimums berechnet aus den durchschnittlichen senkrechten Entfernungen der Punkte von der Kurve beträgt bei Ausschluss der ×-Punkte ± 0·000007.

Temperatur	Koeffizient	Temperatur	Koeffizient
154	0·000376	162	0·000084
155	0·000340	163	0·000096
156	0·000300	164	0·000106
157	0·000252	165	0·000114
158	0·000204	166	0·000124
159	0·000148	167	0·000130
160	0·000076	168	0·000140
160·2	0·000058 (Min.)	169	0·000148
161	0·000068	170	0·000158

Fig. 2.

Die Werte für Intervalle von 20°, wie sie Moitessier anführt, sind, wie obige Zahlen zeigen, ungefähre Durchschnittsziffern für Regionen, innerhalb welcher der Koeffizient bis zu 600 % variiert. So gibt er beispielsweise für 140—160° den Wert 0·000380 und für 160—180° 0·000210. Die Änderungen des Koeffizienten sind weit plötzlicher und beträchtlicher, als man nach diesen Angaben annehmen möchte.

Die Erhöhung des Übergangspunktes durch eine gelöste Substanz. Wie bereits erwähnt wurde, war eine unserer Aufgaben die

Beantwortung der Frage, ob diejenigen Schwefelproben, welche bei der Abkühlung unlöslichen Schwefel bildeten, denselben Übergangspunkt zeigten wie die andern. Ein identischer Übergangspunkt würde beweisen, dass beim Übergangspunkt keine Substanz in einer Schwefelprobe vorhanden wäre, die sich nicht auch in der andern fände. Um diesen Schluss zu rechtfertigen, war es indes nötig zu beweisen, dass die Einführung einer fremden Substanz tatsächlich den Übergangspunkt ändere.

Vorversuche, welche bei Gelegenheit der Beobachtungen der Viskosität (Abteilung 2) und Wärmeabsorption (Abteilung 3) unternommen worden waren, zeigten das Vorhandensein einer solchen Veränderung. So wurde beispielsweise bei Zusatz von 2 % Phenol das erste Auftreten der Viskosität etwa 7° über dem gewöhnlichen Punkt beobachtet. Genaue Messungen gestattete jedoch die Anwendung dieser Methoden nicht. Ein weiterer Beweis, dass durch Lösung von Phenol in Schwefel eine Erhöhung des Übergangspunktes bedingt wird, wurde bei Gelegenheit der Löslichkeitsbestimmungen erbracht und ist in diesem Zusammenhang erwähnt worden.

Da die dilatometrische Methode die genauesten Werte für den Übergangspunkt ergab, so wurden zwei Serien von Beobachtungen mittels dieser Methode gemacht. Phenol wurde wegen seiner Associationstendenz hierbei nicht verwendet. Zwei Lösungen von Triphenylmethan mit 1 %, bzw. 2 % der organischen Substanz wurden untersucht. Die Art und Weise der Beobachtungen war die gleiche wie oben, und die Ergebnisse kommen in nachstehender Tabelle zum Ausdruck.

Die eingeklammerten Zahlen sind von zwei sukzessiven Ablesungen bei 165·5 bzw. 160·9° abgeleitet. Diese Temperaturen liegen zu weit auseinander und überdies auf entgegengesetzten Seiten des neuen Übergangspunktes. Da sie deshalb zum linken und zum rechten Zweig der Kurve gehörten, so stellte der von diesen Ziffern abgeleitete Punkt nicht die wahre Richtung der Kurve bei 163·2° dar. Zwei ergänzende Ablesungen, welche diese Irrtumsquellen vermieden, wurden gemacht und bei der Konstruktion der Kurve angewendet.

Die mittels graphischer Interpolation bestimmten Übergangspunkte waren für

Schwefel + 1% Triphenylmethan	163·0°
„ + 2% „	165·6°

Da für Schwefel allein der Übergangspunkt bei 160° lag, so sind die Erhöhungen 3, bzw. 5·6°, also ungefähr proportional der Menge der gelösten Substanz. Die molare Erhöhung für 1 g-Molekulargewicht in



100 g Schwefel berechnet sich aus diesen Daten zu 700 und 660, im Durchschnitt zu 680.

Destillierter $S + 1^{0}/_{0}$ $CH(C_6H_5)_3$		Destillierter $S + 2^{0}/_{0}$ $CH(C_6H_5)_3$	
Bei steigender Temperatur		Bei steigender Temperatur	
Mittlere Temperatur	Ausdehnung für 1°	Mittlere Temperatur	Ausdehnung für 1°
149·8	11·7	159·2	11·4
153·5	11·7	161·4	9·8
157·1	10·2	164 0	6·1
159·5	7·5	166·5	4·5
162·5	3·2	167·5	5·0
164·5	2·9	169·4	5·0
166·5	3·4	172·2	5·3
168·5	3·7	175·4	5·7
170·7	4·4		
173·0	4·8		
Bei abnehmender Temperatur		Bei abnehmender Temperatur	
172·4	5·0	179·5	5·9
169·4	4·1	176·1	5·4
166 7	3·4	172 2	5·4
[163·2	3·6]		
159·4	7·4		
157·0	10·2		
Ergänzende Ablesungen:			
164·2	2·9		
161·7	4·2		

Ausdehnung bei 220—266°. Wie bereits erwähnt wurde, betont *Frankenheim* sehr entschieden, dass bei einer Temperatur zwischen 250 und 260° eine deutliche Wärmeabsorption stattfindet. Trotz der Tatsache, dass andere Beobachter, so wie wir, keinen Anhaltspunkt für die Annahme einer solchen Erscheinung gefunden hatten, schien es der Mühe wert zu sein, dieses Temperaturgebiet dilatometrisch zu untersuchen.

Kristallisierter Schwefel, welcher geschmolzen und mit Ammoniak behandelt worden war, diente als Ausgangsmaterial. Das innere Rohr, in welchem sich das Dilatometer befand, enthielt Phtalsäureanhydrid. Das Bad wurde zuerst mit Diphenyl und für die höhern Temperaturen mit Diphenylmethan beschickt. Die Regulation der Temperatur wurde mittels Druckveränderung im äussern Bade vorgenommen. Die Intervalle zwischen zwei Ablesungen betrugen 3—5°.

Es wurde, wie aus nachfolgender Tabelle ersichtlich, kein Anhaltspunkt einer Ausdehnungsänderung zwischen 220 und 266° erhalten.

Kristallisierter $S + NH_3$	
Mittlere Temperatur	Ausdehnung für 1°
222·6	13·3
227·6	13·4
234·5	13·1
239·6	13·1
243·7	13·2
247·9	13·5
252·7	13·6
258·1	13·5
262·9	13·8

6. Direkte Beobachtung der Trennung in zwei Phasen.

Wenn reiner destillierter Schwefel in einem Probierröhrchen geschmolzen und erhitzt wird, bis er dickflüssig wird, so lässt sich die Trennung in zwei Phasen leicht beobachten, während die Flüssigkeit erkaltet. Infolge der verhältnismässig grössern Oberfläche des Bodens und dem raschern Wärmeverlust geht der untere Teil des Schwefels zuerst in die blassgelbe Form über. Die Trennungsfläche zwischen diesem Teil und der darüber befindlichen dunkelbraunen Masse ist anfangs ganz deutlich. Sie steigt langsam, aber verschwindet bald infolge des Fortschritts der Verwandlung in den obern Schichten und der allmählichen Zunahme der Beweglichkeit und dem Verblassen der Farbe in dieser Region. Wenn sich das Rohr in einem Bad bei 158—160° befindet, so lässt sich die Aufwärtsbewegung der Trennungsfläche für weit längere Zeit verfolgen.

Anfangs wurde vermutet, dass sich eine Methode zur Auffindung der Übergangstemperatur auf dies Verhalten gründen liesse, indem man die Badtemperatur so lange veränderte, bis ein Punkt erreicht wurde, bei dem die Trennungsfläche konstant in der gleichen Lage verbliebe. Es zeigte sich jedoch, dass sogar bei Temperaturen, welche sehr wenig unter dem Übergangspunkt lagen, die Veränderung sowohl innerhalb der Masse, als an der Trennungsfläche stattfand, so dass eine scharfe Trennungsfläche nicht lange genug aufrecht erhalten werden konnte.

Ergebnisse dieser Untersuchungen.

1. Bei der Anwendung von geschmolzenem, rhombischem Schwefel trat leicht zu beobachtende Viskositätserhöhung zuerst bei 159·5° auf.

2. Die mit dem Übergang verbundene Wärmeabsorption tritt bei 162·5° und darüber auf, und die Flüssigkeit wird gleichzeitig dickflüssig. Die Temperatur fällt hierbei auf 162°; der Übergang liegt also nicht höher als letztere Temperatur.

3. Destillierter Schwefel zeigt keinen scharfen Anfang des Dickflüssigwerdens, noch bemerkenswerte Wärmeabsorption und scheint deshalb mehr als kristallisierter Schwefel zur Überhitzung geneigt zu sein.

4. Diese Erscheinungen treten genau in der gleichen Weise und bei der gleichen Temperatur auf, gleichgültig, ob der Schwefel vorher mit Ammoniak behandelt worden war, um die Bildung unlöslichen Schwefels beim Abkühlen zu vermeiden, oder nicht.

5. Die Existenz zweier unabhängiger Löslichkeitskurven für die beiden Schwefelarten in Triphenylmethan und andern Lösungsmitteln ist bewiesen worden. Die Löslichkeit von gelbem, dünnflüssigem Schwefel (S_λ) nimmt zu, die von braunem, dickflüssigem Schwefel (S_μ) nimmt ab mit zunehmender Temperatur.

6. Die Ausdehnung von gelbem, dünnflüssigem Schwefel (S_λ) nimmt rasch von 154—160° ab; die von braunem, dickflüssigem Schwefel (S_μ) nimmt rasch von 160° an zu. Auch hier gilt die unter 4. angeführte Regel.

7. Die Ausdehnungskoeffizienten des Schwefels für kleine Temperaturintervalle zwischen 154 und 170°, welche also die Regionen auf beiden Seiten des Übergangspunktes umfassen, sind festgestellt worden.

8. Die dilatometrische Methode ergibt keinen Anhaltspunkt für die Annahme von Frankenheims Übergangspunkt (250—260°).

9. Es ist erwiesen, dass der Punkt der geringsten Ausdehnung durch die Auflösung von Triphenylmethan in Schwefel nach oben gerückt wird. Die Veränderung beträgt im Durchschnitt 2·8° für je 1% dieser Substanz.

10. Ein Experiment wird beschrieben, bei welchem die Trennung der zwei Phasen, des gelben und des braunen flüssigen Schwefels beobachtet werden kann.

11. Es ist also endgültig festgestellt, dass Schwefel in zwei flüssigen Zuständen existiert, welche teilweise, aber nur teilweise mischbar sind, nämlich als S_λ, welcher zwischen dem Schmelzpunkt und 160° vorherrscht, und als S_μ oberhalb 160°. Bei aufsteigender Temperatur bedingt die Sättigung des erstern mit dem letztern die Ausscheidung der neuen Phase und *vice versa*.

Bemerkung zu F. Fischers Arbeit: Die chemische Übertragbarkeit der Metallpotentiale.

Von

R. Luther.

In Bd. **52,** Heft 1 dieser Zeitschrift[1]) erschien unter obigem Titel eine Arbeit von Herrn F. Fischer, in welcher er sich ausführlich mit der Tatsache beschäftigt, dass eine Platinelektrode, die in eine mit Kupfermetall „gesättigte“ Kupfersulfatlösung taucht, das Potential des metallischen Kupfers zeigt.

Der Verfasser scheint eine vor 4 Jahren erschienene Arbeit von mir[2]), sowie eine Bemerkung hierzu von E. Abel[3]) übersehen zu haben. In dieser Arbeit wurden u. a. auf Grund derselben Überlegungen zum Teil dieselben Versuche beschrieben, wie sie auch Herr Fischer anstellt. In gewisser Hinsicht scheinen mir sogar meine damaligen Versuche umfassender. Erstens habe ich stets mehrere „unangreifbare“ Elektroden (auch aus verschiedenem Material) verwendet, ferner habe ich, um von der Ausscheidung von Kupfermetall infolge der Messung geschützt zu sein, sowohl zwei *Pt*-Elektroden direkt gegeneinander gemessen, wie auch jede nur von der „edlen“ Seite herankommend[4]). Endlich habe ich — allerdings mit negativem Erfolge — direkte Versuche gemacht, um den Betrag der etwaigen „Legierungsbildung“ zu ermitteln. Diese Versuche sollen wiederholt werden, da jetzt ausserordentlich viel empfindlichere Mittel vorhanden sind, um kleine Kupfermengen (auf katalytischem Wege) quantitativ zu messen.

Neu sind bei Herrn Fischer die Versuche mit Silber und Quecksilber. Ich möchte darauf hinweisen, dass gerade am Silber seinerzeit

---

[1]) Diese Zeitschr. **52,** 55 (1905).

[2]) Diese Zeitschr. **36,** 385 (1901).

[3]) Diese Zeitschr. **37,** 623 (1901).

[4]) Vgl. E. Abel, loc. cit. Fussnote. Diese Fehlerquelle ist bei dem von Fischer verwendeten Quadrantelektrometer zwar viel kleiner, aber nicht = 0.

von mir die theoretische Beziehung zwischen den Potentialen der verschiedenen Oxydationsstufen abgeleitet wurde[1]), und dass die angenäherte Gültigkeit der Beziehung bei Merkuri-Merkurosalzen auf einem allerdings sehr indirekten Wege festgestellt wurde.

Neu und wichtig sind bei Herrn Fischer ferner die Versuche mit Lösungen, deren Kuprosalzgehalt unterhalb des maximal möglichen liegt. Diesen Versuchen kommt im Sinne der Ausführungen Abels (loc. cit.) eine erhebliche Beweiskraft zu, insofern als aus ihnen durch Extrapolation einwandfrei das Potential der Platinelektrode in einer maximal konzentrierten Lösung gefunden werden kann.

Allerdings stimmen die Versuche des Verfassers nur bei relativ grossen Kuprosalzkonzentrationen mit der theoretischen Formel für konstante Kupri-, variable Kuprosalzkonzentration überein:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 0{\cdot}058 \log \frac{(Cu^{\cdot})_1}{(Cu^{\cdot})_2}.$$

Die Schlüsse, die Verfasser bezüglich des Platinpotentials in ∞ verdünnten Lösungen zieht, sind theoretisch unzulässig. Verfasser findet nämlich, dass bei sukzessiver Verdünnung seiner kuprohaltigen Lösung mit sauerstofffreier Kuprisalzlösung, die Potentiale nicht andauernd „edler“ werden, sondern sich asymptotisch einem obern Grenzwert nähern. Diesen obern Grenzwert bei „unendlich kleiner Konzentration des Kuprosulfats“ spricht der Verfasser als das Potential des reinen Platins an.

In Wirklichkeit beruht diese experimentelle Abweichung von der Theorie wohl nur auf der Tatsache, dass jede „reine“ Kuprisulfatlösung stets grössere oder kleinere Mengen von Kuprosulfat enthält, was man aus dem Verbrauch von ein paar Tropfen verdünnten Permanganats auf 1 Liter gesättigter Kupfersulfatlösung ersehen kann. Der obere Grenzwert, den Verfasser findet, ist auf diese Anwesenheit von Kuprosalz im „reinen“ Kuprisulfat zu schieben. Es lässt sich berechnen, dass die von Herrn Fischer verwendete „reine“ $^1/_4$-norm. Kuprisulfatlösung etwa 10^{-7} Mol Kuprosalz im Liter enthielt. Es ist interessant, dass auch das von mir verwendete Kupfersulfat angenähert denselben Bruchteil Kuprosalz enthielt, wie nach meinem Laboratoriumsjournal sowohl aus Permanganattitrationen, wie aus elektromotorischen Messungen hervorgeht.

Dementsprechend erteilt eine „reine“ Kuprisulfatlösung, nach „Austitrieren“ mit Permanganat einer Platinelektrode ein erheblich edleres Potential, dessen Wert aber natürlich seinerseits von der Konzentration des überschüssigen Permanganats abhängt. Denn schliesslich muss sich

[1]) Diese Zeitschr. **30,** 611 (1899).

(wie bei jeder Titration) ein Gleichgewicht:

$$5\,Cu^{\cdot} + MnO_4' + 8\,H^{\cdot} \leftrightarrows 5\,Cu^{\cdot\cdot} + Mn^{\cdot\cdot} + 4\,H_2O$$

(eventuell auch $4\,Cu^{\cdot} + O_2 + 4\,H^{\cdot} \leftrightarrows 4\,Cu^{\cdot\cdot} + 2\,H_2O$)

einstellen. Die Konzentration des Kuproions kann also theoretisch nie unendlich klein werden. Dass bei gleichzeitiger Anwesenheit von mehrern Oxydationsmitteln (im obigen Beispiel $Cu^{\cdot\cdot} - Cu^{\cdot}$; $MnO_4' - Mn^{\cdot\cdot}$; $O_2 - OH'$) die miteinander im Gleichgewicht stehen, der potentialbestimmende Vorgang nach Belieben jedem einzelnen Oxydationsmittel zugeschrieben werden kann, ist einleuchtend und auf Seite 399 bis 400 meiner Abhandlung eingehend erörtert worden.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, Juni 1905.

Referate.

71. Eine Revision des Atomgewichts von Beryllium von Charles Lathrop Parsons (Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 721—740. 1904). Der Verf. analysierte zwei verschiedene Verbindungen: Berylliumacetylacetonat $Be(C_5H_7O_2)_2$ und basisches Berylliumacetat $Be_4O(C_2H_3O_2)_6$, welche vorher beide nicht zu Atomgewichtsbestimmungen benutzt worden sind. Die Verbindungen wurden durch Auflösen von gereinigtem Berylliumcarbonat, oder -hydroxyd in Acetylaceton oder Eisessig hergestellt. Die erstere wurde dann wiederholt aus absolutem Alkohol kristallisiert, die letztere aus Eisessig. Beide wurden sublimiert und dann über Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Eine gewogene Menge der Verbindungen wurde dann in einem Platintiegel mit konzentrierter Salpetersäure erwärmt, die Lösungen verdampft und der Rückstand geglüht und als BeO gewogen. Für die okkludierten Gase wurden Korrekturen angebracht. Das aus sieben Analysen des Acetylacetonats abgeleitete Atomgewicht war $9{\cdot}113 \pm 0{\cdot}006$, und aus neun Analysen von zwei Präparaten des basischen Acetats ergab sich $9{\cdot}113 \pm 0{\cdot}003$. *A. A. Noyes.*

---

72. Thorium, Carolinium, Berzelium von Charles Baskerville (Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 922—941. 1904). Ein grosser Teil dieser Abhandlung besteht aus einer Übersicht über frühere Arbeiten, die die elementare oder zusammengesetzte Natur des Thoriums betreffen. Ausserdem werden die folgenden neuen Versuche beschrieben. Die bisher von andern Chemikern benutzte Methode der Fraktionierung durch Fällen mit Phenylhydrazin wurde versucht und als unbefriedigend erkannt. Dennoch wurden damit Fraktionen erhalten, deren scheinbares Atomgewicht von 214 bis 252 schwankt. Der ursprüngliche Wert war 232·5. Es wurde daher zu einer neuen Methode gegriffen. Ein Gemisch von Thoriumoxyd mit Zuckerkohle wurde in einem Schiffchen aus Kohle in einer Quarzröhre in einem Chlorstrome erhitzt. Diese Operation wurde mehrere Male wiederholt. Dabei wurden drei verschieden flüchtige Fraktionen erhalten. Die flüchtigste enthielt ein Element, dessen Atomgewicht sich zu 213 ergab, wenn es als vierwertig angenommen wird. Obgleich das Produkt nicht als rein angesehen wird, betrachtet der Verf. es als Verbindung eines neuen Elements, welches er Berzelium nennt, weil schon Berzelius beobachtet hatte, dass bei der Darstellung von Thoriumchlorid nach der eben beschriebenen Methode weisse flüchtige Dämpfe abgegeben werden. Die zweite Fraktion bestand aus gereinigtem Thoriumchlorid und ergab das Atomgewicht 220·3. Die dritte Fraktion war ein Rückstand im Schiffchen, welcher nach der Reinigung für das darin enthaltene Element das Atomgewicht 255·7 ergab. Es wird angenommen, dass auch diese Fraktion die Verbindung eines neuen Elements ist, und dieses wird Carolinium genannt. Das Atomgewicht wurde in allen Fällen durch Überführung des Oxyds in Sulfat bestimmt.

Das spezifische Gewicht des „Berzeliumoxyds“ wurde zu 8·48 gefunden, das

des „Caroliniumoxyds“ zu 11·26 und das des Thoriumoxyds zu 10·52. Das Berzeliumoxyd hatte nur etwa $^1/_3$ und das Caroliniumoxyd nur 0·6 der Radioaktivität des ursprünglichen Thoriumoxyds, wobei die elektrische Methode benutzt wurde. Keines von diesen gab bei starkem Erhitzen eine Emanation aus, welche auf einem Zinksulfidschirm bei der Temperatur der flüssigen Luft Phosphoreszenz erregen würde. Ebenso phosphoreszierte keines von ihnen beim Bestrahlen mit ultraviolettem Licht, obgleich das gereinigte Thoriumoxyd und Gemische desselben mit Thoriumoxyd dieses Verhalten zeigten. Das Spektrum der drei Oxyde wurde zwischen den Wellenlängen 3444 und 4072 auf das Ersuchen des Verf. von Sir Wm. Crookes untersucht und identisch gefunden: „Alle deutlichen Linien sind in jedem Spektrum zu sehen, und in keinem finden sich Linien, welche nicht in den andern zu sehen wären.“ Die Spektra geben keinen positiven Beweis für die Existenz eines neuen Elements. Aber sie beweisen keineswegs, dass die neuen Elemente nicht existieren. Sie können vorhanden sein mit ihren eigenen Spektren, welche durch das vorhandene Thoriumoxyd verdeckt sind.“ Alle drei Oxyde werden durch die gewöhnlichen Reagenzien für Thorium gefällt. Die einzigen chemischen Unterschiede, welche beobachtet wurden, äussern sich im Verhalten gegen gewisse organische Basen und Fumarsäure, und ferner darin, dass Caroliniumoxyd sich zum Unterschiede von den beiden andern langsam in heisser konzentrierter Salzsäure löst.

Während der Verf. die Zusammengesetztheit des gewöhnlichen Thoriums dargelegt hat, ist der Beweis, dass die abgetrennten Fraktionen wirklich zwei neue Elemente enthalten und nicht etwa aus Gemischen schon bekannter Elemente bestehen, in jeder Hinsicht unzulänglich. *A. A. Noyes.*

---

73. Das elektrische Leitvermögen sehr verdünnter Lösungen von Salz- und Salpetersäure von H. M. Goodwin und R. Haskell (Proc. Amer. Acad. **40**, 399—415. 1904). In dieser Abhandlung werden Messungen mitgeteilt über das elektrische Leitvermögen sehr verdünnter (0·0001—0·002-norm.) Lösungen von Salz- und Salpetersäure bei 18°. Die Lösungen wurden so hergestellt, dass zu einem bekannten Gewicht Wasser nacheinander Portionen von 0·01-norm. Säure hinzugefügt wurden. Um den Einfluss der Verunreinigungen des Wassers zu eliminieren, wurde das äquivalente Leitvermögen nach zwei verschiedenen Methoden berechnet. Bei beiden wird angenommen, dass der gesamte gegenseitige Einfluss der Säure und der Verunreinigungen auf das Leitvermögen zur Geltung kommt, wenn eine verhältnismässig kleine Menge von Säure dem Wasser zugefügt wird. Die Versuche selbst beweisen die Richtigkeit dieser Annahme. Bei der ersten Methode wird die Zunahme des spezifischen Leitvermögens über den anfänglichen Wert, dividiert durch die Zunahme der Konzentration, als das äquivalente Leitvermögen bei der höhern Konzentration angesehen. Bei der zweiten Methode werden die beobachteten spezifischen Leitvermögen um einen solchen für jede Konzentration konstanten Betrag vergrössert, dass die damit berechneten äquivalenten Leitvermögen den Maximalwert für die niedrigste Konzentration ergeben, bei welcher der gegenseitige Einfluss von Säure und Verunreinigungen vollständig zur Geltung kommt. Obwohl die beobachteten Leitvermögen infolge der Anwendung verschiedener Proben Wasser erheblich variierten, stimmen die aus verschiedenen Versuchen und nach den beiden Methoden berechneten Werte des äquiva-

lenten Leitvermögens dennoch miteinander gut überein. Es wurden ferner Bestimmungen mit höhern Konzentrationen von Salzsäure gemacht. Die schliesslichen Werte für das äquivalente Leitvermögen (Λ) bei den verschiedenen runden Konzentrationen in Äquivalenten im Liter sind die folgenden:

Konzentration	Λ_{HCl}	Λ_{HNO_3}	Konzentration	Λ_{HCl}
0	380·1	377·0	0·005	372·6
0·00025	377·6	374·5	0·010	369·3
0·00050	377·0	373·9	0·020	365·5
0·00075	376·2	373·3	0·030	362·5
0·00100	375·9	372·9	0·050	358·4
0·00150	375·6	—	0·010	351·4
0·00200	375·3	—	—	—

Die Werte für die Konzentration Null oder unendliche Verdünnung sind aus denen für 0·00025-norm. unter der Annahme extrapoliert worden, dass die Änderung zwischen diesen beiden Konzentrationsgrenzen in demselben Verhältnis zu der zwischen 0·00025- und 0·01-norm. steht, wie bei Neutralsalzen. Dieses Verhältnis ist schon von Kohlrausch bestimmt worden. Diese Werte sind um weniger als 1% niedriger als die Werte von Kohlrausch und werden für sehr genau gehalten. Der von Noyes und Sammet (43, 49) aus Überführungsversuchen abgeleitete Wert für Salzsäure (395·5) ist hingegen aus einem bisher noch unbekannten Grunde um 4% höher. *A. A. Noyes.*

---

74. Die Dissociation von Bleinitrat von Leo Baekeland (Journ. Am. Chem. Soc. **26**, 391—399. 1904). Der Verf. findet, dass der durch den Zerfall von Bleinitrat unter Bildung von Stickstofftetroxyd und Sauerstoff entstehende Druck von 6·2 mm bei 223°, auf 78 mm bei 296°, 514 mm bei 357° und 1180 mm bei 448° ansteigt. Sechs aufeinanderfolgende Auspumpungen des Apparats bei 357° zeigten, dass der Druck praktisch konstant bei 514 mm bleibt. Bei erneuter Auspumpung fiel der Dissociationsdruck auf 260 mm und behielt diesen Wert. Dies zeigt, dass ein neues Nitrat, wahrscheinlich $3PbO.2N_2O_5$, entstanden war. Nach weiterm, oft wiederholtem Auspumpen sank der Dissociationsdruck praktisch auf Null, und das hinterbliebene Salz hatte die Zusammensetzung $3PbO.N_2O_5$. Aus diesem wurde das N_2O_5 nur bei Rotglut ausgetrieben. Es wurden ferner Versuche gemacht über den Einfluss eines zu Anfang in den Apparat gebrachten Überschusses von Sauerstoff, resp. Stickstofftetroxyd. Beide Gase bewirkten eine sehr erhebliche Verminderung des Dissociationsdrucks des Salzes, es wird jedoch nicht erwähnt, ob der Verf. versucht hat, das Massenwirkungsgesetz auf die Erscheinungen anzuwenden. *A. A. Noyes.*

---

75. Die Dissociation des Bleinitrats von J. Livingstone R. Morgan (Journ. of Phys. Chem. **8**, 416—420. 1904). Der Verf. wendet das Massenwirkungsgesetz auf die Ergebnisse Baekelands über den Dissociationsdruck des Bleinitrats (siehe vorhergehendes Ref.) an. Da aus dem Bleinitrat als gasförmige Produkte $2NO_2$ und $^1/_2 O_2$ entstehen, sollte zwischen p_1 und p_2, den Partialdrucken des Stickstofftetroxyds und des Sauerstoffs, die Beziehung: $p_1^2 \times p_2^{1/2} =$ konst. bestehen. Der Verf. zeigt, dass dies in der Tat bei Gegenwart eines Überschusses von Stickstofftetroxyd annähernd der Fall ist, nicht aber bei Überschuss an Sauer-

stoff. Der Verf. schlägt vor, diese letztere Tatsache auf eine Änderung in der Zusammensetzung der festen Phase, und zwar auf die Bildung eines basischen Salzes infolge teilweiser Austreibung von N_2O_5 zurückzuführen. In Wirklichkeit ist es aber, wie Baekeland gezeigt hat, ein basisches Salz, welches in allen Fällen mit dem normalen Nitrat und den gasförmigen Produkten im Gleichgewicht ist, und es ist gar nicht einzusehen, wie die Zusammensetzung dieses Salzes durch einen Überschuss von Sauerstoff beeinflusst werden könnte. — Auch die van't Hoffsche Gleichung über den Temperatureinfluss wird auf die Ergebnisse angewendet, und es wird nach derselben die Zersetzungswärme des Bleinitrats berechnet und mit den vorliegenden thermochemischen Daten verglichen. Der Verf. hat jedoch auch hierbei übersehen, dass die in Betracht kommenden festen Phasen nicht Bleinitrat und Bleioxyd sind, sondern Bleinitrat und ein basisches Bleinitrat. Die nach der van't Hoffschen Gleichung berechnete Wärmetönung entspricht somit der Zersetzung des neutralen Nitrats in das basische Salz und nicht in Bleioxyd. *A. A. Noyes.*

---

76. Die Einwirkung von Ammoniak auf Kupfersulfatlösungen von James Locke und Jacob Forssell (Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 268—298. 680. 1904). Die Verff. haben den Teildruck von Ammoniak über wässerigen Lösungen, welche Ammoniak und Kupfersulfat in verschiedenen Konzentrationen enthielten, nach der Methode von Gaus (Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**, 238) bei 25° bestimmt, die darauf beruht, dass durch diese Lösungen und dann durch Salzsäure ein elektrolytisch entwickelter Gasstrom geleitet und die Abnahme des Leitvermögens der Säure gemessen wird. Die folgende Tabelle enthält alle ihre Mittelwerte, ausgedrückt in Millimetern Quecksilber. Die „berechneten" Werte sind nach der empirischen Gleichung:

$$p = 13{\cdot}42\,(C_{NH_3} - 3{\cdot}55\,C_{CuSO_4})$$

erhalten worden, in welcher C_{CuSO_4} und C_{NH_3} die Konzentrationen des Kupfersulfats und des gesamten Ammoniaks, wie sie in den zwei ersten Kolumnen angegeben sind, bedeuten. Die Zahlen wurden zum Teil von den Verff., zum grössern aber von dem Ref. berechnet.

Mole im Liter		Partialdruck des NH_3		
$CuSO_4$	NH_3	beob.	berechn.	Diff.
0·00	0·096	1·29	1·29	± 0·00
	0·242	3·22	3·25	— 0·03
	0·406	5·41	5·45	— 0·04
	0·729	9·80	9·78	+ 0·02
	0·993	13·42	13·33	+ 0·09
0·0235	0·239	2·12	2·08	+ 0·04
	0·406	4·41	4·33	+ 0·08
	0·508	5·73	5·70	+ 0·03
	0·575	6·66	6·60	+ 0·06
	0·730	8·71	8·68	+ 0·03
	0·963	11·80	11·81	— 0·01
0·0470	0·322	2·11	2·08	+ 0·03
	0·644	6·41	6·40	+ 0·01
	1·000	11·23	11·18	+ 0·05

Mole im Liter		Partialdruck des NH_3		
$CuSO_4$	NH_3	beob.	berechn.	Diff.
0·1175	0·564	2·01	1·97	+ 0·04
	0·596	2·33	2·40	— 0·07
	0·804	4·99	5·19	— 0·20
	0·994	7·45	7·74	— 0·20

Wie man sieht, schliesst sich die empirische Formel mit Ausnahme der beiden letzten Werte, welche sich auf die an Ammoniak und Kupfersulfat konzentrierteste Lösungen beziehen, den beobachteten Werten gut an, obgleich vielleicht einige von den Abweichungen grösser als die experimentellen Fehler sind. Diese Übereinstimmung besagt anscheinend, dass etwa 3·5 Moleküle Ammoniak mit einem Atom Kupfer verbunden sind, und dass dieses Verhältnis von den Konzentrationen des Kupfers und des freien Ammoniaks unabhängig ist, obgleich das Verhältnis dieser Stoffe bei den verschiedenen Versuchen von 1 : 1·5 bis zu 1 : 38 variiert wurde. Die Konstanz des Atomverhältnisses in dem Komplex für ein so weites Bereich in dem Verhältnis der Bestandteile beweist, dass in der Lösung nur ein (sehr beständiger) Komplex in erheblichem Betrage enthalten ist. (Die abnorm niedrigen Drucke über den konzentrierten Lösungen der beiden letzten Experimente werden jedoch von den Verfassern auf die Gegenwart eines an Ammoniak reichern Komplexes zurückgeführt.) Der Umstand, dass das Atomverhältnis 1 : 3·55 ausfällt und nicht, wie es wahrscheinlich ist, 1 : 4, bedarf der Aufklärung, und diese Frage wird in der Abhandlung eingehend diskutiert. Es soll indessen zunächst die Aufmerksamkeit auf die von den Verff. erwähnte Tatsache gelenkt werden, dass Gaus bei seinen Versuchen mit ähnlichen Konzentrationen das konstante Verhältnis zu 1 : 3·78 fand für zwei verschiedene Mengen von Kupfersulfat in Normalammoniak gelöst, und dass dieser Unterschied auf einen ziemlich grossen konstanten experimentellen Fehler in einer Versuchsreihe, resp. in beiden hinweist. Die Erklärung, die die Verff. geben, ist: dass die Abweichung von dem Verhältnis 1 : 4 in einer Verminderung des Lösevermögens des Wassers durch das Kupfersalz zu suchen ist, wodurch der Druck des freien Ammoniaks entsprechend vergrössert wird. Es wird versucht, die beobachteten Werte um diesen Einfluss zu berichtigen und zu zeigen, dass das auf diese Weise korrigierte Verhältnis annähernd 1 : 4 wird. Obwohl zugegeben ist, dass eine Korrektion in jener Richtung anzubringen ist, hält es der Ref. für nötig, darauf hinzuweisen, dass die berechneten Korrektionen unrichtig sind, da angenommen wird, dass eine gegebene Salzmenge eine bestimmte Zunahme in dem Ammoniakdruck bewirkt, welche gleich ist der für Normalammoniak und unabhängig von jenem Drucke, statt dass die Zunahme dem Drucke proportional ist. Die in geeigneter Weise an dem gefundenen Verhältnis 1 : 3·55 angebrachte Korrektion würde daher zu einem veränderlichen Verhältnis führen, welches zudem immer kleiner und in einigen Fällen erheblich kleiner sein würde, als das berechnete 1 : 4. Ferner ist die Annahme der Verff. nicht bewiesen, dass das komplexe Kupfersalz denselben Einfluss auf das Lösevermögen hat wie Kaliumchlorid, und dass der Einfluss in diesem Falle gemäss der Formel von Jahn (18, 8) der $^2/_3$-Potenz der molekularen Konzentration des Salzes proportional ist. In einer nach der Abhandlung veröffentlichten Notiz lehnt der letztgenannte Verf. die Verantwortung für die erwähnten theoretischen Erklärungen ab, die ohne sein Wissen veröffentlicht wurden.

A. A. Noyes.

77. Die physikalischen Eigenschaften wässeriger Salzlösungen in Beziehung zur Ionentheorie von Arthur A. Noyes (Science **20**, 577—587. 1904. Technology Quarterly **17**, 293—307. 1904). Dieser Vortrag wurde in der Abteilung für physikalische Chemie auf dem Congress of Arts and Sciences in St. Louis gehalten. Die Ergebnisse eines kritischen Studiums der auf die obige Frage bezüglichen Daten können nach Ansicht des Verf. in folgende empirische Sätze zusammengefasst werden:

1. Die Überführungszahl, oder das Verhältnis zwischen der Beweglichkeit eines Ions und der Summe der Beweglichkeiten beider Ionen, ist in dem Konzentrationsgebiet $^1/_{200}$—$^1/_{10}$-normal für alle bisher exakt untersuchten Salze bis auf Lithiumchlorid und die Halogenide zweiwertiger Metalle und Kadmiumsulfat innerhalb eines Prozents konstant.

Dieser Satz gilt nach den Ergebnissen verschiedener Autoren für KCl, $NaCl$, HCl, HNO_3, $AgNO_3$, $Ba(NO_3)_2$, K_2SO_4 und $CuSO_4$, also für drei verschiedene Typen.

2. Für die beiden Salze mit zwei einwertigen Ionen (KCl und $NaCl$) und die drei Salze mit ein- und zweiwertigen Ionen (K_2SO_4, Na_2SO_4 und $BaCl_2$), welche bisher sorgfältig untersucht worden sind, weichen die aus Gefrierpunktsbestimmungen abgeleiteten Dissociationswerte von den durch Messung des Leitvermögens bestimmten in dem Konzentrationsbereich $^1/_{200}$—$^1/_4$-normal um nicht mehr als 2—3% ab.

Die Zahlenreihen für KCl, für welches reichliche Versuchsdaten vorliegen, zeigen keine ausgesprochenen oder systematischen Unterschiede. Für die andern vier Salze sind die aus Gefrierpunktsmessungen abgeleiteten Werte im allgemeinen für alle Konzentrationen um 2—3% höher als die aus dem Leitvermögen abgeleiteten Dissociationsgrade.

3. Wenn man die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette nach einem thermodynamischen Ausdruck berechnet, welcher unter der Annahme abgeleitet ist, dass die Dissociation des betreffenden Salzes nicht nur (wie meistens bisher angenommen) bei den zwei Grenzkonzentrationen, sondern auch bei allen dazwischen liegenden Konzentrationen durch das Leitfähigkeitsverhältnis richtig dargestellt wird, dann überschreiten die berechneten Werte der elektromotorischen Kraft von Konzentrationszellen die gemessenen nur um etwa 1% im Falle des KCl und $NaCl$ und in einem Konzentrationsbereich von $^1/_{600}$ — $^1/_{20}$-normal. Die gemessene elektromotorische Kraft bei der letztern Konzentration entspricht einem Dissociationsgrade, welcher etwa 1% kleiner ist als dem aus der Leitfähigkeit berechneten.

4. Die gemessene Lösungswärme ist für $KClO_4$ (das einzige Salz, welches bisher exakt untersucht worden ist) nur um 1·1% kleiner wie die unter der Annahme berechnete, dass das Verhältnis der Leitfähigkeiten gleich ist dem Dissociationsgrade. Die beobachtete Lösungswärme entspricht einem Dissociationsgrade, welcher um $2^1/_2$% kleiner ist als das Verhältnis der Leitfähigkeiten.

Diese kleinen Abweichungen zwischen den nach den drei verschiedenen Methoden erhaltenen Resultaten liegen in entgegengesetzter Richtung; die Gefrierpunktserniedrigung entspricht höhern Dissociationswerten, und die gemessenen elektromotorischen Kräfte und die Lösungswärme ergeben niedrigere Werte als das Leitvermögen.

5. Diese drei Methoden sind auf denselben Hypothesen begründet, nämlich

auf der Annahme, dass die osmotische Druckkonstante für Ionen und nichtdissociierte Moleküle gleich ist der Gaskonstante, ferner, dass das Leitfähigkeitsverhältnis ein exaktes Mass der Dissociation ist, und dass die Lösung keine komplexen Moleküle oder Ionen enthält. Die Übereinstimmung der Ergebnisse bedeutet daher eine wichtige Bestätigung dieser fundamentalen Hypothesen.

6. Der Dissociationsgrad von Salzen, gleichgültig, ob aus dem Leitfähigkeitsverhältnis abgeleitet oder aus thermodynamischen Beziehungen, welche die Gleichheit der osmotischen Druck- und der Gasdruckkonstanten voraussetzen, ändert sich nicht einmal annähernd mit der Konzentration dem Massenwirkungsgesetz gemäss.

7. Die anscheinende Unvereinbarkeit der gleichzeitigen Gültigkeit dieser letzten zwei Schlüsse mit der Thermodynamik wird beseitigt, wenn man annimmt, dass die Entfernung nicht dissociierter Moleküle aus einem Gleichgewichtsgemisch derselben mit Ionen, die Aufwendung noch anderer Arbeit erfordern als die, welche einem osmotischen Drucke im Gemisch entspricht, dass, mit andern Worten, bei Störung des Gleichgewichts zwischen Molekülen und Ionen neue Kräfte irgend welcher Art zur Geltung kommen. (Dann wäre das Verteilungsverhältnis der undissociierten Moleküle zwischen Wasser und einer andern Phase, wie etwa einem organischen Lösungsmittel, nicht konstant, wie z. B. Rothmund und Drucker (**46**, 827) bei ihrer schönen Untersuchung über Pikrinsäure annahmen. Die Konzentration in dem nicht dissociierenden Lösungsmittel wäre dann nicht ein Mass der Konzentration der undissociierten Moleküle im Wasser, wohl aber ihrer aktiven Masse.)

8. Der aus dem Leitfähigkeitsverhältnis abgeleitete Wert der Konzentration des nicht dissociierenden Teils eines Salzes ist für Salze mit zwei einwertigen Ionen, oder einem ein- und einem vielwertigen Ion in $^1/_{2000}$—$^1/_{10}$-norm. Lösungen der dritten Wurzel aus der Gesamtkonzentration oder aus der Konzentration der Ionen proportional. D. h. $(1-\gamma) = K.\,C^{1/3}$ oder $(1-\gamma) = K(C\gamma)^{1/3}$, wo γ der Dissociationsgrad, C die Konzentration und K eine Konstante bedeutet. Die mittlern Abweichungen der wirklichen Messungen von den der letzten Funktion entsprechenden Werten betragen $^1/_4$—$^1/_3$%.

9. Bei Salzen mit zwei einwertigen Ionen und bei solchen mit einem ein- und einem zweiwertigen Ion ist in dem Konzentrationsbereich von $^1/_{10000}$—$^1/_5$-normal die Konzentration der nicht dissociierten Moleküle proportional der Konzentration der Ionen, erhoben zu einer konstanten Potenz, die mit der Temperatur und mit der Natur des Salzes etwas veränderlich ist. In der Regel schwankt sie zwischen 1·43 und 1·56. Es ist also $C(1-\gamma) = K(C\gamma)^n$, wo $n > 1{\cdot}43$ und $< 1{\cdot}56$.

10. Die Anwendbarkeit dieser beiden voraufgehenden Sätze auf Salze verschiedener Typen führt zu dem wichtigen Schluss, dass die Form der Konzentrationsfunktion von der Zahl der Ionen, in welche die Moleküle des Salzes zerfallen, unabhängig ist.

Daraus scheint fast mit Notwendigkeit hervorzugehen, dass die chemische Massenwirkung keinen merklichen Einfluss auf das Gleichgewicht zwischen Ionen und nicht dissociierten Molekülen hat.

11. Das Leitvermögen und die Gefrierpunktserniedrigung eines Gemisches von Salzen mit einem gemeinsamen Ion entsprechen den unter der Annahme berechneten Werten, dass der Dissociationsgrad jedes Salzes derselbe ist, wie wenn es allein in solch einer äquivalenten Konzentration vorhanden wäre, dass die Kon-

zentration seiner Ionen gleich der Summe der äquivalenten Konzentrationen aller in dem Gemisch vorhandenen positiven oder negativen Ionen ist. Z. B. sei eine Lösung 0·1-normal in bezug auf $NaCl$ und 0·2-normal in bezug auf Na_2SO_4 und 0·18-normal in bezug auf die positiven oder negativen Ionen dieser Salze. Das Prinzip verlangt dann, dass die Dissociation jedes dieser Salze in dem Gemisch dieselbe wäre, wie wenn es allein in solch einer Konzentration vorhanden wäre, dass es in bezug auf seine Ionen 0·18-normal wäre.

Versuche über das Leitvermögen von Gemischen, welche dieses Prinzip bis zu einer Konzentration von wenigstens $^1/_2$-normal innerhalb der kleinen Versuchsfehler bestätigen, sind mit acht Paaren von Salzen mit zwei einwertigen Ionen und mit Gemischen von K_2SO_4 und Na_2SO_4, K_2SO_4 und $CuSO_4$, K_2SO_4 und $MgSO_4$ (bis zu 0·1-normal), K_2SO_4 und KCl, $BaCl_2$ und $NaCl$, $ZnSO_4$ und $CuSO_4$, somit für beinahe jede mögliche typische Kombination von ein- und mehrwertigen Ionen gemacht worden. Dasselbe Prinzip ist für die Gefrierpunktserniedrigung, welche Gemische von K_2SO_4 und Na_2SO_4 zeigen, bewiesen worden.

Das Massenwirkungsgesetz verlangt ein ganz anderes Ergebnis bei den Gemischen von zwei Sulfaten und erweist sich also wiederum als völlig versagend für Phänomene, welche mit der Dissociation von Salzen zusammenhängen.

12. Die folgenden Regeln sind im Gegensatz zu den voraufgehenden Sätzen nur rohe Annäherungen, und es sind einige ausgesprochene Ausnahmen von ihnen zu verzeichnen.

1. Die Abnahme der Dissociation mit zunehmender Konzentration ist für Salze desselben Typus annähernd konstant.

2. Der nichtdissociierte Teil ist für Salze verschiedener Typen für jede bestimmte Molenkonzentration annähernd dem Produkt der Wertigkeiten der beiden Ionen proportional.

13. Die gleichzeitige Gültigkeit der beiden Löslichkeitsprinzipe ist völlig unvereinbar mit dem oben erwähnten Satze (11) über die Dissociation von Gemischen. In der Tat ergibt sich aus den vorliegenden Versuchen, wenn man jenes Prinzip als erwiesen annimmt, der Schluss, dass die Hypothese: „in einer (nicht zu konzentrierten) gesättigten Lösung ist die Konzentration der nicht dissociierten Moleküle des Salzes konstant“, auch nicht annähernd begründet ist.

Zum Beispiel, wird die Löslichkeit von Thallochlorid und Thallobromat, von welchen jedes für sich bei 40° zu etwa $^1/_{40}$-normal löslich ist, gegenseitig so weit herabgedrückt, dass die Konzentration der nichtdissociierten Moleküle um etwa 15% vermindert wird. Das Produkt der Ionenkonzentrationen ändert sich, wenn überhaupt, viel weniger; im obigen Beispiel wird eine Vergrösserung um 5% berechnet.

14. Die optische Aktivität und die Farbe von Salzen in Lösung sind, wenn auf äquivalente Mengen bezogen, unabhängig von der Konzentration und daher von dem Dissociationsgrade des Salzes, und diese Eigenschaften setzen sich additiv aus denen der konstituierenden Ionen zusammen bis zu Konzentrationen, bei welchen ein grosser Teil des Salzes im nichtdissociierten Zustande vorhanden ist.

Die experimentellen Belege zur Stütze dieser Sätze werden zum Teil in diesem Vortrage mitgeteilt, sie sollen jedoch in einer spätern Mitteilung ausführlich dargelegt werden.

A. A. Noyes.

78. Wanderung von Kolloiden von W. R. Whitney und J. C. Blake (Journ. Am. Chem. Soc. **26**, 1339—1387. 1904). Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

Kolloidale Suspensionen von Gold, welche etwa 300 mg im Liter enthielten und durch Vermischen einer ätherischen Lösung von Goldchlorid mit einer wässerigen Lösung von Acetylen bereitet waren, ergaben auch nach langem Dialysieren gegen Leitfähigkeitswasser ein konstantes Leitvermögen von etwa 11.10^{-6} reziproken Ohm. Das zur Dialyse benutzte Wasser hatte ein fünf- bis sechsmal so kleines Leitvermögen.

Das Leitvermögen wird jedoch fast bis auf den Wert des Wassers ($1 \cdot 8.10^{-6}$) in der folgenden Weise gebracht. Das kolloidale Gold wird in einer vertikalen Röhre, deren Enden mit Goldschlägerhäutchen überzogen und mit grössern Röhren umgeben sind durch die Wasser geleitet wird und welche die Elektroden enthalten, zur Anode übergeführt. Der an der untern Membran haftende Goldschlamm wird in Leitfähigkeitswasser suspendiert und die ganze Operation vier- bis fünfmal wiederholt.

Das konstante Leitvermögen der dialysierten Suspension wird daher im wesentlichen nicht der Gegenwart eines freien Elektrolyts zugeschrieben, denn dieses sollte allmählich herausdiffundieren, sondern den Goldteilchen selbst, welche negativ geladen sind (wahrscheinlich durch die Vereinigung jedes Teilchens mit einem oder mehrern negativen Ionen: Cl' oder vielleicht OH') und den gewöhnlichen positiven Ionen, wahrscheinlich Wasserstoffionen, welche die negativen Kolloidteilchen zur Erhaltung der elektrischen Neutralität begleiten. Die Abnahme des Leitvermögens durch Überführung und Suspendieren wäre einer fortschreitenden Trennung des von den Kolloidteilchen gebundenen Elektrolyts durch das elektrische Feld zuzuschreiben. Diese Ansicht wird durch die starke Zunahme des Leitvermögens des die Anode umgebenden Wassers während der Elektrolyse gestützt.

Der oben beschriebene Prozess bildet eine neue Methode zur Herstellung von kolloidalen Suspensionen von jeder beliebigen Konzentration und von grosser Reinheit. Es wird gezeigt, dass diese Methode ebensogut auf Ferriferrocyanid oder Platin, wie auf Gold anwendbar ist. Das Leitvermögen ist ferner eine bequeme Probe auf die Beseitigung von Elektrolyten, eine Probe, die immer angewendet, und deren Ergebnis in Veröffentlichungen über diese Substanzen immer angegeben werden sollte.

Wenn die Störungen durch zu helles Tageslicht und durch Anhäufung von Elektrolyten in der Nähe der Elektroden vermieden werden, wandert das kolloidale Gold gegen die Anode mit einer scharfen Grenze und mit einer Anfangsgeschwindigkeit, welche dem Potentialgradienten proportional und unabhängig ist von der Konzentration der kolloidalen Suspension, ferner von der Grösse der Teilchen (da verschiedene Präparate von verschiedener Trübung mit derselben Geschwindigkeit wanderten) und von dem Leitvermögen der Suspension. Auch kolloidales Ferriferrocyanid zeigte eine konstante, von der vorhandenen Menge des Elektrolyts unabhängige Wanderungsgeschwindigkeit.

Die Tatsache, dass die Wanderungsgeschwindigkeit von der Grösse der Teilchen unabhängig ist, bildet eine bemerkenswerte Bestätigung der allgemeinen Hypothese, dass die kolloidalen Teilchen von einer elektrischen Doppelschicht umgeben sind. Denn sowohl Lamb (Phil. Mag. **25**, 61. 1888) wie Smoluchowski

(Bull. intern de l'Acad. des Sciences de Cracovie **1903**, 191) haben gezeigt, dass diese Unabhängigkeit eine Konsequenz dieser Hypothese ist. Drei verschiedene negative kolloidale Suspensionen, die von Gold, Ferriferrocyanid und von Platin (durch Zerstäuben bereitet), und ferner eine mikroskopische Suspension von Quarz (durch Suspension fein zerriebener Teilchen dieser Substanz in Wasser bereitet) zeigten dieselbe Anfangsgeschwindigkeit (0·0004—0·0005 cm in der Sekunde für ein Volt per cm), welche etwa von derselben Grösse ist wie die eines einwertigen anorganischen Ions (diejenige von Chlorion z. B. ist bei 18° 0·00068 cm in der Sekunde). Kolloidales Ferrihydroxyd (welches durch lange fortgesetzte Dialyse einer Lösung von Ferrihydroxyd in Ferrichlorid hergestellt war) wanderte mit fast derselben Geschwindigkeit abwärts, wenn die untere Elektrode zur Kathode gemacht wurde. Dieses Ergebnis bedeutet, vom Standpunkte der Doppelschichthypothese betrachtet, dass diese drei Suspensionen eine konstante Kontaktpotentialdifferenz haben. Kolloidale Kieselsäure wanderte jedoch nur mit einer etwa viermal so kleinen Geschwindigkeit wie die andern Kolloide abwärts.

Nachdem das Gold nach unten übergeführt war und sich an der untern Membran angesammelt hatte, „diffundierte" es nach Unterbrechung des Stromes aufwärts mit einer scharfen Grenze und einer Anfangsgeschwindigkeit von etwa 0·03 cm in der Stunde. Die Geschwindigkeit war auf 0·01 cm per Stunde gesunken, wenn das Gold 4·5—6 cm gestiegen war. Wurde der Strom umgekehrt, statt unterbrochen, so wanderte das Gold aufwärts mit einer Geschwindigkeit, welche nur $^2/_3$ von der Anfangsgeschwindigkeit bei der Überführung nach unten betrug. Ein ähnlicher Unterschied in der Geschwindigkeit wurde mit kolloidalem Platin und mit suspendiertem Quarz beobachtet. Dies kann, wie die Verff. vermuten, dem Einfluss der Schwere zugeschrieben werden oder einem andern Zustand der Elektrisierung der Teilchen. Bei der Überführung nach oben verliess das Kolloid die untere Membran nie vollständig; dies wird jedoch einfach dadurch erklärt, dass die kolloidalen Lösungen als Ganzes ein grösseres spezifisches Gewicht haben, und dass sie durch reines Wasser fallen.

Es werden ferner zahlreiche Versuche beschrieben, aus denen hervorgeht, dass Veränderungen in dem Zustande der Goldpartikel sehr leicht eintreten, wodurch nicht nur in der Geschwindigkeit, sondern auch in der Richtung der Wanderung Veränderungen bewirkt werden. Eine der ausgesprochensten Erscheinungen ist die, dass plötzlich eine erhebliche Abnahme (oft um 30—40%) in der Bewegung nach unten stattfindet, wenn die Grenzschicht sich um ungefähr ein Drittel des Wegs nach unten bewegt hat. Es wird der Anschein erweckt, als ob in diesem Punkte ein von der Anode ausgehender Einfluss, wie die Wanderung von Wasserstoffionen, gerade die Grenzschicht erreicht hätte. Diese Erscheinung ist um so weniger ausgesprochen und tritt nur bei einer niedern Höhe auf, je vollständiger das Kolloid von Elektrolyten befreit worden ist. Mit unreinen und verdünnten kolloidalen Suspensionen kann die Bewegung der Grenzschicht vollkommen aufgehalten oder sogar umgekehrt werden. Eine andere auffällige Erscheinung von ähnlichem Charakter wurde beobachtet, wenn die Überführung in einer horizontalen Röhre ausgeführt wurde, die mit Goldschlägerhäutchen verschlossen, und deren im äussern Teile befindliche Elektroden mit Wasser bespült wurden. Es wurde dann beobachtet, dass ein Kolloid, welches vorher wie sonst zur Anode hin wanderte, wieder zurück durch die Röhre bewegt werden konnte, wenn man die geringe Menge der bei der Elektrolyse entstehenden Base sich an

der Kathode ansammeln liess, und dann wieder in der ursprünglichen Richtung, wenn an der Anode Säure gesammelt wurde.

Weder durch langes Sättigen der Goldsuspension mit Wasserstoff, noch durch Zusatz von viel Ammoniumhydroxyd wurde die Richtung oder auch die anfängliche Geschwindigkeit der Wanderung geändert. Diese Tatsachen stehen in Widerspruch mit der Hypothese von Billitzer (Drudes Ann. **11**, 902), dass die kolloidalen Gold- oder Platinteilchen wie Gaselektroden wirken. Sehr komplizierte Erscheinungen zeigten sich, wenn Gelatine zu einer kolloidalen Platinsuspension gegeben wurde, zum Teil infolge der Tatsache, dass Gelatine allein wandert, und wahrscheinlich zum Teil infolge der Umhüllung der Platinteilchen durch Gelatine. Die Verff. halten daher die Versuche, welche Billitzer in Gegenwart dieses Kolloids machte, nicht für beweiskräftig. Nur in einem Falle konnte der Befund dieses Autors über die Umkehrung der Wanderungsrichtung durch Zusatz von Elektrolyten bestätigt werden, nämlich für kolloidales Silber, welches bei Gegenwart von 0·008-normal Silbernitrat in einer halben Stunde einen Weg von 1 cm abwärts gegen die Kathode zurücklegte und dann stationär blieb.

A. A. Noyes.

---

79. Die Dampfdrucke von Schwefelsäurelösungen und der molekulare Zustand von Schwefelsäure in konzentrierter Lösung von B. C. Burt (Journ. Chem. Soc. **85**, 1339—1354. 1904). Die Dampfdrucke von Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentrationen (von 25 bis zu 95% H_2SO_4) sind vom Verf. nach einem ebullioskopischen Verfahren bestimmt worden, d. h., der Druck, unter welchem die verschiedenen Lösungen bei verschiedenen Temperaturen siedeten, wurde gemessen. Bezüglich der Beschreibung des Apparats muss auf das Original verwiesen werden. Der auf diese Weise gemessene totale Dampfdruck hängt nur vom Wasser ab, da die Schwefelsäure bei den untersuchten Konzentrationen und Temperaturen praktisch keine Dampftension besitzt. Die Kurven, welche den Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Temperatur einerseits und Konzentration anderseits darstellen, verlaufen ganz glatt und zeigen keine Unstetigkeiten. Für alle Lösungen, sogar die konzentrierten, hat der Verf. das Molekulargewicht der Schwefelsäure nach der gewöhnlichen Raoultschen Formel $m = M \frac{g}{G} \frac{p'}{p - p'}$ berechnet. Die so erhaltenen Werte von „m" variieren zwischen 1·10 und 32·2; bei Temperaturzunahme nehmen sie zu, während bei Konzentrationszunahme sie abnehmen. In keinem Falle ist der Wert höher als 32·7, der für vollständige Dissociation der Schwefelsäure berechnete. Die erhaltenen Resultate erklärt der Verf. unter der Annahme, dass das Lösungsmittel und die gelöste Substanz unter Bildung von komplexen Molekülen sich vereinigen; eine hohe Konzentration ist der Bildung solcher Komplexe günstig, dagegen ist ihr eine Erhöhung der Temperatur ungünstig.

T. S. Price.

---

80. Reaktionen, bei denen eine Kohlenstoffverbindung Cyanwasserstoff addiert. Vierter Teil: **Addition von Cyanwasserstoffsäure zu Benzylidenacetophenon** von A. C. O. Hann und A. Lapworth (Journ. Chem. Society **85**, 1355—1370. 1904). Eine Erweiterung der schon in andern Fällen ausgearbeiteten Methoden (vgl. **52**, 116).

T. S. Price.

---

81. Die Zersetzung des Chloralhydrats durch Natriumoxydhydrat und gewisse Salze von E. A. Werner (Journ. Chem. Soc. 85, 1376–1381. 1904). Die Menge des durch Natriumoxydhydrat zersetzten Chloralhydrats hängt von der Temperatur ab. Zwischen 100 und 180° ist ein Molekül Natriumoxydhydrat fähig, 1–4 Moleküle Chloralhydrat zu zersetzen; Chloroform, ameisensaures Natrium und freie Ameisensäure werden gebildet. Solche Salze, wie Natriumacetat, -chlorid, -sulfat und -phosphat wirken auch zersetzend auf Chloralhydrat bei Temperaturen zwischen 120 und 170° ein; dagegen üben Kupfer- und Eisensulfat keinen Einfluss aus. Wasser und verdünnte Säuren wirken auch nicht zersetzend ein. Der Verf. schliesst daraus, dass die gewöhnliche Gleichung:

$$CCl_3COH + NaOH = CHCl_3 + H.COONa,$$

welche die Einwirkung des Natriumoxydhydrats auf Chloralhydrat darstellen soll, nicht richtig ist. Nach der Meinung des Verf. sind für den Verlauf der Reaktion folgende zwei Möglichkeiten vorhanden: 1. Zunächst entsteht die Additionsverbindung $\begin{matrix}CCl_3\\H\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}ONa\\OH\end{matrix}$, welche gleich in $CHCl_3$ und $H.COONa$ zerfällt. Bei Erhöhung der Temperatur reagiert das Chloralhydrat mit dem Natriumformiat nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CCl_3\\H\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + H.COONa =$$

$$= \begin{matrix}CCl_3\\H\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}ONa\\OH\end{matrix} + H.COOH = CHCl_3 + H.COONa + H.COOH.$$

Auf diese Weise kann man die Zersetzung von mehr als einem Äquivalent Chloralhydrat durch ein Äquivalent Natronlauge erklären.

2. Aus $CCl_3.\overset{H}{\overset{|}{C}}=O$ wird $>C=O$ gebildet (zum Unterschied von $C\equiv O$), und dies verbindet sich mit Wasser zu Ameisensäure. Diese zweite Erklärung hält der Verf. für nicht wahrscheinlich.

Der Ref. macht darauf aufmerksam, dass der Verf. die Arbeiten von Reicher (Rec. Pays-Bas 4, 347. 1885), Böttger und Kötz (Journ. f. prakt. Chemie. Neue Folge, 65, 481. 1902) usw., über denselben Gegenstand nicht erwähnt.

T. S. Price.

---

82. Notiz über den Einfluss des Kaliumpersulfats auf die Bestimmung des Hydroperoxyds von J. A. N. Friend (Journ. Chem. Soc. 85, 1533–1535. 1904). In Gegenwart von Kaliumpersulfat kann Hydroperoxyd mittels Permanganat nicht bestimmt werden (50, 371. 1904). Nun beweist der Verf., dass für jedes Molekül des Hydroperoxyds, welches bei der Titration mit Permanganat fehlt, ein Molekül Persulfat verschwindet. Es ist also wahrscheinlich, dass die Reaktion: $H_2O_2 + K_2S_2O_8 = K_2SO_4 + H_2SO_4 + O_2$ stattfindet (cf. Price und Denning 46, 89. 1903); diese Reaktion wird durch ein während der Titration gebildetes Manganoxyd (?) katalytisch beeinflusst.

T. S. Price.

Studien
an wässerigen Lösungen aliphatischer Säuren.

Von

Karl Drucker.

Experimentelles.

Die experimentellen Feststellungen, von denen in der nachfolgenden Abhandlung Gebrauch gemacht werden soll, erstrecken sich auf die Eigenschaften der Oberflächenspannungen, spezifischen Volumina und Kompressibilitäten wässeriger Lösungen von aliphatischen Säuren. Die Oberflächenspannungen sind bereits von andern Autoren gemessen worden, in erster Linie ist J. Traube[1]) zu nennen, ferner Duclaux[2]), Forch[3]), Whatmough[4]) u. a. Soweit hierfür die Methode der kapillaren Steighöhen in Anwendung kam, wurden auch die spezifischen Gewichte, mithin die spezifischen Volumina bestimmt. Diese Untersuchungen sind aber immer nur bei einer Temperatur ausgeführt worden, meist 15 bis 20°, und ferner hat man bei denjenigen Stoffen, die sich mit Wasser nicht völlig mischen, wie Valeriansäure, sich meist mit dem Studium der wässerigen Phase begnügt. Es erschien daher die vollständige Aufnahme solcher Kurven wünschenswert, aus diesem Grunde wurden bei 25 und 35° die Oberflächenspannungen der wässerigen Lösungen folgender Stoffe bestimmt:

Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, *n*-Valeriansäure, „Iso“valeriansäure, Mono-, Di-, Trichloressigsäure.

Die schon von verschiedenen Autoren hervorgehobene, in der van der Waalsschen Theorie längst behandelte Beziehung zwischen Ober-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **17,** 2294 (1884). — Lieb. Ann. **265,** 27 (1891). — Journ. f. prakt. Chemie (2) **31,** 177 (1885); **34,** 292 und 515 (1886).

[2]) Ann. Chim. Phys. (5) **13,** 76 (1878). — Beibl. **2,** 455 (1878).

[3]) Wied. Ann. **68,** 801 (1899).

[4]) Diese Zeitschr. **39,** 129 (1901).

flächenspannung und Kompressibilität, sowie andere Umstände, von denen später die Rede sein wird, gaben Veranlassung zur Bestimmung von Kompressibilitätskoeffizienten. Auch hier wurde möglichst grosse Ausdehnung der Konzentrations- und auch der Druckintervalle angestrebt. Die Experimente wurden bei 25°, zum Teil auch bei 35° ausgeführt und betreffen Essigsäure und deren drei Chlorderivate.

Endlich wurden, hauptsächlich zum Zweck der Reinheitsprüfung, einige Leitfähigkeitsmessungen vorgenommen.

1. Leitfähigkeiten.

Es wurde bei 25° in der gebräuchlichen Weise gearbeitet. Wir bezeichnen mit

C die Anzahl Mole pro Liter,
$\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit in rez. Ohm,
Λ die äquivalente Leitfähigkeit in rez. Ohm,
Λ_0 den Leitfähigkeitsgrenzwert,
α den Dissociationsgrad,
k die Ostwaldsche Konstante.

Die Wasserleitfähigkeit betrug $\varkappa_{aq} = 1{\cdot}7.10^{-6}$ und wurde voll abgezogen[1]). Alle Zahlen stellen Mittelwerte mehrerer Messungen vor.

Tabelle 1.
Propionsäure.
$\Lambda_0 = 89{\cdot}1 - 51{\cdot}0 + 338 = 376.$

Nr.	C	$\varkappa$	Λ	α	k
1	0·0807	0·4007 . 10^{-3}	4·966	0·01322	1·43 . 10^{-5}
2	0·04055	0·2845	7·052	0·0188	1·45
3	0·02017	0·2006	9·95	0·0265	1·45
4	0·01009	0·1420	14·10	0·0375	1·48
5	0·00505	0·0986	19·54	0·0120	1·45
					1·45 . 10^{-5}

Tabelle 2.
Buttersäure.
$\Lambda_0 = 84{\cdot}9 - 51{\cdot}0 + 338 = 372.$

Nr.	C	$\varkappa$	Λ	α	k	k' [1])
1	0·05667	0·3631 . 10^{-3}	6·400	0·0172	1·71 . 10^{-5}	1·73 . 10^{-5}
2	0·02834	0·2606	9·200	0·0247	1·77	1·80
3	0·01417	0·1827	12·89	0·0346	1·76	1·80
4	0·00708	0·1273	18·01	0·0484	1·75	1·79
					1·75 . 10^{-5}	

[1]) Um zu zeigen, was diese Korrektur in Fällen dieser Art zu bedeuten hat, sind unter k' die Ostwaldschen Konstanten angefügt, wie sie sich ohne Abzug von $\varkappa_{aq}$ berechnen.

Tabelle 3.

Isobuttersäure.

$\Lambda_0 = 85{\cdot}3 - 51{\cdot}0 + 338 = 372.$

Nr.	C	$\varkappa$	Λ	α	k	k'
1	0·1543	0·5505 . 10−3	3·572	0·00960	1·44 . 10−5	1·45 . 10−5
2	0·07743	0·3991	5·160	0·01387	1·51	1·52
3	0·03758	0·2827	7·525	0·0203	1·58	1·60
4	0·01879	0·2007	10·68	0·0288	1·60	1·63
5	0·00940	0·1417	15·08	0·0405	1·61	1·65
6	0·00470	0·0986	20·95	0·05625	1·58	1·64
					1·59 . 10−5	

Tabelle 4.

Valeriansäure.

$\Lambda_0 = 83{\cdot}0 - 51{\cdot}0 + 338 = 370.$

Nr.	C	$\varkappa$	Λ	α	k	k'
1	0·03593	0·2733 . 10−3	7·600	0·0206	1·56 . 10−5	1·58 . 10−5
2	0·01797	0·1932	10·75	0·0290	1·57	1·59
3	0·00898	0·1362	15·18	0·0405	1·54	1·57
4	0·00449	0·0953	21·22	0·0575	1·58	1·64
5	0·00225	0·0658	29·25	0·0790	1·53	1·61
					1·56 . 10−5	

Tabelle 5.

Isovaleriansäure.

$\Lambda_0 = 81{\cdot}9 - 51{\cdot}0 + 338 = 369.$

Nr.	C	$\varkappa$	Λ	α	k	k'
1	0·2321	0·6844 . 10−3	2·944	0·00800	1·50 . 10−5	1·50 . 10−5
2	0·1160	0·5105	4·404	0·01197	1·69	1·69
3	0·05802	0·3697	6·373	0·0173	1·78	1·79
4	0·02901	0·2623	9·05	0·0244	1·78	1·80
5	0·01450	0·1848	12·74	0·0345	1·79	1·83
6	0·00725	0·1302	17·97	0·0487	1·81	1·86
7	0·00363	0·0923	25·02	0·0678	1·80	1·87
					1·79 . 10−5	

Tabelle 6.

Capronsäure [1]).

$\Lambda_0 = 81{\cdot}0 - 51{\cdot}0 + 338 = 368.$

Nr.	C	$\varkappa$	Λ	α	k	k'
1	0·03482	0·2582 . 10−3	7·425	0·0202	1·46 . 10−5	1·47 . 10−5
2	0·01741	0·1831	10·53	0·0286	1·47	1·50
3	0·00870	0·1290	14·83	0·0403	1·48	1·52
4	0·002177	0·0655	29·32	0·0785	1·46	1·58
5						
					1·47 . 10−5	

[1]) Kahlbaumsches Präparat, durch „Gärung“ erhalten.

Tabelle 7.

„Iso“capronsäure.

$\Lambda_0 = 81{\cdot}0 - 51{\cdot}0 + 338 = 368.$

Nr.	C	$\varkappa$	Λ	α	k	k'
1	0·03609	0·2713 . 10^{-3}	7·520	0·0204	1·55 . 10^{-5}	1·57 . 10^{-5}
2	0·01805	0·1916	10·61	0·0288	1·55	1·58
3	0·00902	0·1553	15·06	0·0410	1·58	1·61
4	0·00451	0·0950	21·06	0·0572	1·57	1·63
5	0·00226	0·0667	29·56	0·0803	1·59	1·67
					1·57 . 10^{-5}	

Tabelle 8.

Heptylsäure.

$\Lambda_0 = 368.$

Nr.	C	$\varkappa$	Λ	α	k	k'
1	0·01103	0·1451 . 10^{-3}	13·17	0·0358	1·47 . 10^{-5}	1·51 . 10^{-5}
2	0·005515	0·1024	18·13	0·0492	1·41	1·47
3	0·002760	0·0717	26·00	0·0707	1·47	1·56
4	0·001380	0·0501	36·30	0·0989	1·48	1·60
					1·46 . 10^{-5}	

Die Stoffe erscheinen hiernach hinreichend rein. Obwohl die Leitfähigkeitsmessungen nur für diese Feststellung ausgeführt wurden, und von ihnen weiterer Gebrauch nicht gemacht werden soll, scheint es doch angebracht, nebenbei auf ein Resultat der Zahlen aufmerksam zu machen, das bisher deswegen wenig beachtet worden ist, weil man die schwachen Säuren selten in geringern Verdünnungen als 32 oder 16 Liter pro Mol gemessen hat. Wir sehen nämlich bei einigen Säuren die Dissociationskonstante abnehmen, sobald die Konzentrationen ca. 0·05 Mole pro Liter übersteigen. Die Realität dieses Befundes steht wohl ausser Zweifel, denn die Messungsfehler reichen zur Erklärung nicht aus, überdies zeigt sich genau dasselbe in den ältern Resultaten Ostwalds[1]). Es scheinen danach in konzentrierten Lösungen Komplikationen aufzutreten. Entweder werden schon in diesen Verdünnungen Korrekturen für die Beweglichkeiten nötig[2]), oder die Dissociationsverhältnisse sind nicht so einfach, als sie angenommen wurden. Qualitativ darf man zunächst vielleicht auf Polymerisation der Säuren schliessen. Denn es würde dadurch zwar in der Dissociationsformel:

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 178 (1889).

[2]) Vgl. Wolf, Diese Zeitschr. **40**, 222 (1902). — Rudorf, Diese Zeitschr. **43**, 257 (1903). Beide Möglichkeiten hat bereits Ostwald diskutiert (Diese Zeitschr. **2**, 282 (1888); er hat auch Korrekturen für die Ionenbeweglichkeiten angebracht.

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha}\cdot C = k,$$

da C kleiner angesetzt werden müsste, k noch stärker abnehmen, aber diese Veränderung würde überkompensiert werden, weil α, das ja wegen

$$\alpha = \frac{\varkappa}{C.\Lambda_0}$$

im gleichen Verhältnisse wächst, nach welchem C abnimmt, im Quadrate auftritt. Hiernach wird k nahezu proportional der Konzentration verändert, solange α klein ist.

Die weitere Diskussion dieser Frage mag hier unterbleiben. Was die Konstanten k selbst betrifft, so ist ihre Reihenfolge die gleiche wie bei Ostwald und bei E. Franke[1]), der mit sehr guten Präparaten gearbeitet hat. Identisch sind die Resultate nicht, dies kann aus der Verschiedenheit der benutzten Grenzwerte[2]) Λ_0 allein nicht erklärt werden.

2. Oberflächenspannungen.

Die Erscheinungen, auf die sich Methoden zur Messung von Oberflächenspannungen begründen lassen, sind bekanntlich von sehr verschiedener Art, und die verhältnismässig gute Übereinstimmung der Resultate ist ein deutliches Zeichen für die wichtige Rolle der Oberflächenspannung. Sie ergibt sich aus der Steighöhe in Kapillaren, aus der Form des Meniskus in einer Röhre, aus der Gestalt von Luftblasen nach Quinckes Anordnung, aus der Adhäsion von Platten und Ringen an freien Oberflächen, aus Tropfengrösse und Tropfgeschwindigkeit, aus der Druckhöhe, welche zum Austreten einer Luftblase aus einer Kapillaren erforderlich ist, aus der Grösse der auf einer Oberfläche erzeugten Kapillarwellen, und Lord Rayleigh hat sie sogar aus der Form von Flüssigkeitsstrahlen abgeleitet.

Alle diese Methoden, mit der nötigen Sorgfalt gehandhabt, können zu brauchbaren Ergebnissen führen, jedoch ist ihre Genauigkeit ziemlich verschieden, und man benutzt einige von ihnen am besten zur genauen Ermittlung relativer Werte, während sie für absolute Bestimmungen weniger geeignet sind. Dahin gehören besonders die Tropfmethoden, die neuerdings von Guye und Perrot[3]) studiert und von

---

[1]) Diese Zeitschr. **16,** 463 (1895). — Vgl. auch Hartwig, Wied. Ann. **33,** 58 (1888) und **43,** 839 (1891).

[2]) Ostwald und Franke setzen die Wasserstoffbeweglichkeit gleich 342.

[3]) Archiv sc. phys. et nat. (IV) **8,** 590 (1899); **11,** 225. 345 (1901); **13,** 80 (1902). — Compt. rend. **132,** 1043 (1901); **135,** 458. 621 (1902). S. auch Leduc u. Sacerdote, Compt. rend. **135,** 95. 732 (1902).

Forch[1]) benutzt worden sind, sowie die von G. Jaeger[2]) und neuerlich von Whatmough[3]) ausgebildete Druckhöhenbestimmung.

Die Messung der Kapillarwellen haben Dorsey[4]) und besonders Grunmach[5]) für recht genaue Bestimmungen brauchbar gemacht. Die Methode liefert auch absolute Werte, sie hat aber den Nachteil, dass sie eine komplizierte Apparatur erfordert, und dass die Einhaltung einer bestimmten Temperatur Schwierigkeiten macht.

Dies lässt sich dagegen äusserst einfach bei der Steighöhenmethode erreichen, denn man braucht ja die Röhren nur in einen gläsernen Thermostaten zu setzen, wie ihn in besonders einfacher Form Röntgen und Schneider[6]) angewendet haben. Die Apparatur ist dabei sehr einfach, und die Resultate stehen an Genauigkeit hinter den von z. B. Whatmough erzielten nicht sehr weit zurück. Freilich wird man die Versuchsfehler kaum unter etwa 1‰ drücken können, weil schon Röhren von 0·1 mm Durchmesser, in denen Wasser etwa 300, Benzol etwa 100 mm hoch steigen würde, zu grosse Fehler infolge kleiner Reibungsstörungen befürchten lassen.

Die hier mitzuteilenden Resultate wurden nach der Steighöhenmethode gewonnen. Die Kapillare war mit einem etwa 2 cm weiten Rohr U-förmig verbunden und wurde mit diesem zusammen auf einer Millimeterskala aus Spiegelglas befestigt, das Ganze tauchte in einen durchsichtigen Thermostaten. Für gute und namentlich für konstante Orientierung des Apparates wurde Sorge getragen. Jede Messung wurde mehrere Male mit verschiedenen Flüssigkeitsportionen ausgeführt, von jeder Portion mehrere Male die Steighöhe bestimmt, und zwar immer nach Fallen der Flüssigkeitssäule, nicht nach Aufsteigen. Zwar haben Volkmann[7]), Röntgen und Schneider[8]), J. Traube[9]) mit hochgradig gereinigten Röhren von beiden Seiten her denselben Punkt erreicht, das Reinigen und eventuell Trocknen der Röhren beansprucht aber sehr viel Zeit und ist nur nötig, wenn man mit einer Genauigkeit

---

[1]) Wied. Ann. **68**, 801 (1899).

[2]) Wiener Akad. Ber. **100**, IIa, 493 (1891). — Vergl. auch Hock, Wiener Akad. Ber. **108** (1899).

[3]) Diese Zeitschr. **39**, 129 (1901).

[4]) Phil. Mag. (5) **44**, 367 (1897).

[5]) Wissenschaftliche Abhandl. der Normal-Eichungs-Kommission, Heft III. — Berl. Akad. Ber. 25. Juli 1901. — Drud. Ann. **9**, 1261 (1902).

[6]) Wied. Ann. **29**, 165 (1886).

[7]) Wied. Ann. **11**, 177 (1880); **17**, 353 (1882).

[8]) Loc. cit.

[9]) Loc. cit.

von 0·1 mm nicht zufrieden ist. Bei Stoffen, die, wie die hier untersuchten, die Oberflächenspannung des Wassers sehr stark beeinflussen, können Unreinigkeiten des Rohrs, besonders aus dem Wasser stammende Fettspuren, nicht viel schaden. Die Flüssigkeitssäule sank immer durch den ganzen obern Teil der Kapillaren, nachdem die Oberfläche jedesmal in der bekannten Weise mittels Filtrierpapier erneuert worden war. Die Ablesungen stimmten meist auf 0·1 mm überein. Da die Röhren gut zylindrisch waren, ergab sich die Steighöhe an verschiedenen Stellen gleich hoch.

Die absolute Bestimmung erfordert die Kenntnis des Radius der Röhre. Auf dessen Ermittlung wurde verzichtet, da Volkmann u. a. genaue Zahlen für Wasser festgestellt haben. Durch die so ermöglichte empirische Eichung des Apparates wurde auch die Korrektion für die Veränderung der Glasskala und des Rohrdurchmessers beim Wechsel der Temperatur erspart.

In dieser Weise wurden bei 25 und 35° die Resultate erhalten, die in den folgenden Tabellen wiedergegeben sind. Es bedeuten:

n Mol Säure pro 1000 kg Lösung (durch Titration nach Gewicht festgestellt), r Gewichtsprozente Säure, h' die Steighöhe in mm, h die mit Hilfe der Dichte d (s. u.) reduzierte Steighöhe $h = h'.d.$, h_0 die Steighöhe des Wassers bei gleicher Temperatur, mithin ist, wenn $\gamma_{25} = 73·07$ und $\gamma_{35} = 71·73$ die für Wasser geltenden Oberflächenspannungen bedeuten, für jede Lösung:

$$\gamma = \frac{h}{h_0}.73·07 \text{ bei } 25^0, \text{ resp. } \gamma = \frac{h}{h_0}.71·73 \text{ bei } 35^0.$$

Die beiden Werte für Wasser sind aus den zwischen 12 und 20° gefundenen Resultaten Volkmanns[1]) berechnet.

Die Thermostaten waren auf weniger als 0·1° konstant.

Tabelle 9. Ameisensäure.

		$t = 25^0$	$h_0 = 126·8$				$t = 35^0$	$h_0 = 124·3$				
Nr.	n	h'	d_{25}^{25}	h	$\frac{h}{h_0}$	γ_{25}	h'	d_{35}^{35}	h	$\frac{h}{h_0}$	γ_{35}	$\frac{\gamma_{25}-\gamma_{35}}{10.\gamma_{25}}$
1	0·9851	116·5	1·011	118·0	0·930	67·95	114·8	1·011	116·0	0·933	66·90	0·0015
2	2·553	105·9	1·029	108·9	0·859	62·75	104·7	1·027	107·5	0·865	62·00	0·0012
3	4·235	93·8	1·059	99·3	0·784	57·25	92·6	1·056	97·8	0·786	56·40	0·0015
4	8·594	83·6	1·094	91·5	0·721	52·65	82·9	1·089	90·3	0·725	52·00	0·0012
5	13·26	72·2	1·143	82·5	0·650	47·45	71·0	1·137	80·7	0·648	46·50	0·0020
6	13·96	70·5	1·150	81·0	0·638	46·60	69·4	1·144	79·5	0·638	45·75	0·0018
7	14·89	68·4	1·160	79·4	0·625	45·65	67·2	1·153	77·6	0·624	44·75	0·0020
8	18·58	60·4	1·194	72·2	0·569	41·55	59·0	1·186	70·0	0·562	40·30	0·0030

[1]) Loc. cit.

Tabelle 10.

Essigsäure.

$t = 25^\circ \quad h_0 = 126{\cdot}3$ — $t = 35^\circ \quad h_0 = 124{\cdot}0$

Nr.	n	h'	d_{25}^{25}	h	$\frac{h}{h_0}$	γ_{25}	h'	d_{35}^{35}	h	$\frac{h}{h_0}$	γ_{35}	$\frac{\gamma_{25}-\gamma_{35}}{10.\gamma_{25}}$
1	0·3616	114·1	1·006	115·0	0·907	66·20	112·4	1·003	112·8	0·911	65·35	0·0013
2	0·9893	102·5	1·011	103·7	0·820	59·85	101·4	1·007	102·1	0·824	59·05	0·0014
3	1·830	91·2	1·016	92·6	0·753	53·50	90·5	1·014	91·8	0·740	53·05	0·0008
4	3·207	81·8	1·026	84·0	0·665	48·55	80·9	1·023	82·9	0·668	47·90	0·0013
5	6·911	67·2	1·049	70·5	0·558	40·75	66·2	1·045	69·2	0·557	39·95	0·0020
6	8·636	62·8	1·058	66·4	0·525	38·35	62·0	1·054	65·4	0·526	37·75	0·0016(?)
7	10·87	57·9	1·068	61·8	0·488	35·65	56·9	1·059	60·2	0·485	34·80	0·0024
8	13·84	51·4	1·067	54·8	0·432	31·60	50·4	1·059	53·3	0·430	30·85	0·0024
9	15·22	47·9	1·061	50·8	0·401	29·35	46·8	1·053	49·4	0·398	28·55	0·0027
10	15·58	46·5	1·054	49·0	0·387	28·25	45·4	1·048	47·5	0·382	27·40	0·0030

Tabelle 11.

Monochloressigsäure.

$t = 25^\circ \quad h_0 = 126{\cdot}8$ — $t = 35^\circ \quad h_0 = 124{\cdot}3$

Nr.	n	h'	d_{25}^{25}	h	$\frac{h}{h_0}$	γ_{25}	h'	d_{35}^{35}	h	$\frac{h}{h_0}$	γ_{35}	$\frac{\gamma_{25}-\gamma_{35}}{10.\gamma_{25}}$
1	0·3544	115·3	1·012	116·9	0·922	67·40	113·4	1·012	114·9	0·923	66·20	0·0018
2	0·8149	104·7	1·028	107·8	0·850	62·15	103·2	1·027	106·0	0·852	61·05	0·0018
3	1·069	100·0	1·037	103·7	0·818	59·75	98·7	1·036	102·2	0·822	58·75	0·0013
4	3·339	79·2	1·120	88·6	0·699	51·05	78·2	1·117	87·4	0·702	50·30	0·0015
5	5·289	70·1	1·198	84·0	0·662	48·35	69·1	1·192	82·5	0·663	47·55	0·0017
6	6·352	66·2	1·245	82·5	0·650	47·45	64·9	1·236	80·2	0·645	46·20	0·0026(?)
7	7·633	61·1	1·301	79·5	0·626	45·75	60·4	1·289	77·6	0·624	44·79	0·0022

Tabelle 12.

Dichloressigsäure.

$t = 25^\circ \quad h_0 = 126{\cdot}8$ — $t = 35^\circ \quad h_0 = 124{\cdot}3$

Nr.	n	h'	d_{25}^{25}	h	$\frac{h}{h_0}$	γ_{25}	h'	d_{35}^{35}	h	$\frac{h}{h_0}$	γ_{35}	$\frac{\gamma_{25}-\gamma_{35}}{10.\gamma_{25}}$
1	0·2458	107·0	1·015	108·7	0·857	62·60	106·3	1·014	108·0	0·869	62·25	0·0006
2	0·5118	93·7	1·028	96·4	0·760	55·50	93·0	1·027	95·5	0·768	55·05	0·0008
3	1·011	73·9	1·059	78·2	0·616	45·00	73·7	1·057	78·0	0·625	44·80	0·0005
4	3·717	57·8	1·233	71·4	0·562	41·10	57·6	1·228	70·8	0·570	40·80	0·0007
5	7·633	42·0	1·547	65·0	0·512	37·40	40·6	1·538	62·5	0·502	36·05	0·0036

Tabelle 13.

Trichloressigsäure.

$t = 25^\circ \quad h_0 = 126{\cdot}8$ — $t = 35^\circ \quad h_0 = 124{\cdot}3$

Nr.	n	h'	d_{25}^{25}	h	$\frac{h}{h_0}$	γ_{25}	h'	d_{35}^{35}	h	$\frac{h}{h_0}$	γ_{35}	$\frac{\gamma_{25}-\gamma_{35}}{10.\gamma_{25}}$
1	0·1956	115·8	1·016	117·7	0·928	67·75	113·1	1·016	115·0	0·925	66·35	0·0021
2	0·2333	113·6	1·020	116·0	0·915	66·80	110·9	1·018	112·9	0·908	65·10	0·0025
3	0·5237	96·7	1·044	101·0	0·796	58·10	93·9	1·043	98·0	0·788	56·10	0·0034
4	0·9526	79·7	1·081	86·2	0·680	49·65	77·3	1·055	81·6	0·666	47·75	0·0038
5	2·458	57·7	1·222	70·5	0·556	41·60	56·8	1·217	69·2	0·556	39·90	0·0041
6	4·355	46·3	1·431	66·4	0·523	38·22	45·3	1·423	64·5	0·519	37·20	0·0027
7	5·315	41·1	1·553	63·9	0·504	36·80	40·6	1·544	62·7	0·504	36·15	0·0018



Tabelle 14.

Propionsäure.

$t = 25^{0}$ $h_0 = 126·5$ $t = 35^{0}$ $h_0 = 124·0$

Nr.	n	h'	d^{25}_{25}	h	$\frac{h}{h_0}$	γ_{25}	h'	d^{35}_{35}	h	$\frac{h}{h_0}$	γ_{35}	$\frac{\gamma_{25}-\gamma_{35}}{10.\gamma_{25}}$
1	0·1335	113·1	1·001	113·2	0·895	65·40	111·2	1·001	111·3	0·899	64·50	0·0014
2	0·2586	104·8	1·002	105·0	0·830	60·60	103·3	1·001	103·4	0·834	59·80	0·0013
3	0·7891	86·3	1·005	86·8	0·681	49·75	85·0	1·004	85·3	0·688	49·35	0·0008
4	1·327	76·5	1·008	77·1	0·609	44·50	75·5	1·007	76·0	0·611	43·80	0·0016
5	2·932	62·9	1·017	64·0	0·505	36·90	62·1	1·014	63·0	0·507	36·40	0·0014
6	6·728	54·4	1·026	55·8	0·440	32·15	53·7	1·021	54·8	0·441	31·65	0·0016
7	9·986	50·9	1·025	52·2	0·412	30·10	50·2	1·016	51·0	0·411	29·50	0·0020
8	13·50	45·5	0·993	45·2	0·356	26·05	44·3	0·985	43·7	0·351	25·20	0·0033

Tabelle 15.

Normalbuttersäure.

$t = 25^{0}$ $h_0 = 126·5$ (für Nr. 1, 3, 5, 7, 8) $t = 35^{0}$ $h_0 = 124·0$
$h_0 = 132·1$ (für Nr. 2, 4, 6, 9, 10) $h_0 = 129·6$

Nr.	n	h'	d^{25}_{25}	h	$\frac{h}{h_0}$	γ_{25}	h'	d^{35}_{35}	h	$\frac{h}{h_0}$	γ_{35}	$\frac{\gamma_{25}-\gamma_{35}}{10.\gamma_{25}}$
1	0·01583	121·8	1·000	121·8	0·963	70·36	119·7	1·000	119·7	0·965	69·24	0·0016
2	0·03561	119·4	1·000	119·4	0·900	65·75	117·5	1·000	117·5	0·906	65·00	0·0011
3	0·08247	104·3	1·000	104·3	0·828	60·50	102·9	1·000	102·9	0·829	59·45	0·0017
4	0·1187	103·2	1·000	103·2	0·778	56·80	101·4	1·000	101·4	0·782	56·05	0·0013
5	0·2675	83·4	1·001	83·5	0·659	48·10	82·3	1·000	82·3	0·663	47·55	1·0011
6	0·4353	76·6	1·002	76·7	0·577	42·15	75·4	1·001	75·5	0·580	41·60	1·0013
7	0·9802	57·5	1·004	57·7	0·456	33·35	56·5	1·003	56·7	0·457	32·75	0·0018
8	2·834	49·1	1·004	49·3	0·389	28·40	48·3	1·001	48·4	0·390	28·00	0·0014
9	9·015	50·3	0·983	49·5	0·374	27·35	50·3	0·976	49·1	0·379	27·17	0·0009
10	11·38	49·9	0·956	47·7	0·361	26·40	48·8	0·949	46·3	0·375	25·60	0·0029

Tabelle 16.

Isobuttersäure.

$t = 25^{0}$ $h_0 = 132·1$ $t = 35^{0}$ $h_0 = 129·6$

Nr.	n	h'	d^{25}_{25}	h	$\frac{h}{h_0}$	γ_{25}	h'	d^{35}_{35}	h	$\frac{h}{h_0}$	γ_{35}	$\frac{\gamma_{25}-\gamma_{35}}{10.\gamma_{25}}$
1	0·01191	127·7	1·000	127·7	0·967	70·60	125·2	1·000	125·2	0·966	69·30	0·0018
2	0·04906	114·8	1·000	114·8	0·869	63·45	113·2	1·000	113·2	0·873	62·55	0·0014
3	0·08656	107·1	1·000	107·1	0·811	59·25	105·9	1·000	105·9	0·817	58·60	0·0011
4	0·2175	90·9	1·001	91·0	0·689	50·30	89·7	1·001	89·8	0·693	49·70	0·0012
5	0·6415	68·4	1·002	68·5	0·518	37·80	67·1	1·002	67·2	0·518	37·15	0·0017
6	1·327	54·5	1·004	54·7	0·414	30·25	53·7	1·003	53·9	0·415	29·75	0·0017
7	2·152	49·8	1·005	50·1	0·379	27·75	49·5	1·003	49·7	0·384	27·55	0·0007 (?)
8	7·941	49·2	0·987	48·6	0·368	26·90	48·3	0·982	47·4	0·366	26·25	0·0024
9	11·48	47·3	0·950	44·9	0·340	24·05	46·1	0·943	43·0	0·332	23·80	0·0010

Tabelle 17.

Normalvaleriansäure.

$t = 25^{0}$ $h_0 = 132·1$ (für Nr. 1—5) $t = 35^{0}$ $h_0 = 129·6$
$h_0 = 126·8$ (für Nr. 6—8) $h_0 = 124·3$

Nr.	n	h'	d^{25}_{25}	h	$\frac{h}{h_0}$	γ_{25}	h'	d^{35}_{35}	h	$\frac{h}{h_0}$	γ_{35}	$\frac{\gamma_{25}-\gamma_{35}}{10.\gamma_{25}}$
1	0·01104	119·1	1·000	119·1	0·902	65·95	117·5	1·000	117·5	0·906	65·00	0·0014
2	0·02147	107·5	1·000	107·5	0·815	59·50	105·5	1·000	105·5	0·815	58·40	0·0018
3	0·03681	98·2	1·000	98·2	0·743	54·25	95·9	1·000	95·9	0·739	53·00	0·0023
4	0·08143	77·1	1·000	77·1	0·583	42·60	76·2	1·000	76·2	0·587	42·10	0·0012
5	0·2292	59·0	1·000	59·0	0·446	32·60	57·9	1·000	57·9	0·446	32·00	0·0018
6	0·3106	54·1	1·001	54·1	0·426	31·60	52·8	1·001	52·8	0·424	30·40	0·0026
7	8·525	46·9	0·955	44·8	0·353	25·80	44·8	0·949	42·6	0·342	24·60	0·0047
8	9·687	49·7	0·939	46·7	0·368	26·85	48·4	0·933	45·1	0·363	26·05	0·0030

Tabelle 18.

Isovaleriansäure.

$t = 25^{\circ}$ $h_0 = 132{\cdot}1$ $t = 35^{\circ}$ $h_0 = 129{\cdot}6$

Nr.	n	h'	d_{25}^{25}	h	$\frac{h}{h_0}$	γ_{25}	h'	d_{35}^{35}	h	$\frac{h}{h_0}$	γ_{35}	$\frac{\gamma_{25}-\gamma_{35}}{10.\gamma_{25}}$
1	0·01422	116·8	1·000	116·8	0·885	64·65	115·5	1·000	115·5	0·892	64·00	0·0010
2	0·03335	104·3	1·000	104·3	0·790	57·65	103·4	1·000	103·4	0·799	57·30	0·0006
3	0·1013	83·1	1·000	83·1	0·629	45·95	81·1	1·000	81·1	0·625	44·80	0·0003
4	0·2490	63·5	1·000	63·5	0·480	35·05	62·1	1·000	62·1	0·478	34·35	0·0020
5	0·4157	53·5	1·001	53·5	0·405	29·6	52·2	1·000	52·2	0·403	28·95	0·0022
6	8·754	47·6	0·946	45·0	0·341	24·90	46·0	0·940	43·5	0·334	23·95	0·0038
7	9·772	49·4	0·928	45·8	0·346	25·35	48·3	0·921	44·5	0·343	24·60	0·0030

3. Spezifische Volumina.

Die benutzten Ostwaldschen Pyknometer fassten ca. 10 ccm. Sie wurden bei 25 und 35° mit Wasser ausgewogen, dessen spezifische Volumina als $v_4^{25} = 1{\cdot}00294$, und $v_4^{35} = 1{\cdot}00595$ angenommen wurden. Alle angegebenen Resultate sind auf den leeren Raum reduziert. So ergaben sich, wenn r den Prozentgehalt an Säure, d_{25}^{25} und d_{35}^{35} die auf Wasser von gleicher Temperatur bezogenen spezifischen Gewichte bedeuten und im übrigen die bereits definierten Zeichen gebraucht werden, folgende Resultate.

Die Thermostaten waren auf $\pm 0{\cdot}02^{\circ}$ konstant.

Nr.	n	d_{25}^{25}	v_4^{25}	d_{35}^{35}	v_4^{35}	r
			Tabelle 19. Ameisensäure.			
1	0·9851	1·01136	0·99165	1·01072	0·99530	4·543
2	2·553	1·02896	0·97465	1·02739	0·97914	11·80
3	4·235	1·05875	0·94726	1·05573	0·95286	19·53
4	8·594	1·09393	0·91680	1·08947	0·92334	39·64
5	13·26	1·14291	0·87748	1·13684	0·88483	61·15
6	13·96	1·14982	0·87222	1·14360	0·87963	64·39
7	14·89	1·15962	0·86486	1·15276	0·87265	68·69
8	17·92	1·18662	0·84452	1·17981	0·85264	82·60
9	18·58	1·19442	0·83968	1·18642	0·84790	85·69
10	19·86	1·20675	0·83108	1·19875	0·83960	91·54
11	21·41	1·21653	0·82439	1·20784	0·83285	98·74
			Tabelle 20. Essigsäure.			
1	0·3616	1·00584	0·99708	1·00288	1·00307	2·175
2	0·9893	1·01077	0·99223	1·00724	0·99872	5·991
3	1·830	1·01553	0·98758	1·01419	0·99187	10·98
4	3·207	1·02580	0·97768	1·02325	0·98309	19·24
5	6·911	1·04944	0·95566	1·04510	0·96252	41·48
6	8·636	1·05767	0·94823	1·05368	0·95470	51·82
7	10·87	1·06796	0·93910	1·05878	0·95010	65·24
8	13·84	1·06695	0·93998	1·05944	0·94952	83·07
9	15·22	1·06066	0·94555	1·05300	0·95532	91·33
10	15·58	1·05395	0·95158	1·04840	0·98186	93·48

Tabelle 21.

Propionsäure.

Nr.	n	d^{25}_{25}	v^{25}_{4}	d^{35}_{35}	v^{35}_{4}	r
1	0·1335	1·00081	1·00209	1·00065	1·00530	0·9883
2	0·2586	1·00172	1·00120	1·00148	1·00447	1·914
3	0·7891	1·00501	0·99790	1·00430	1·00165	5·842
4	1·327	1·00849	0·99448	1·00731	0·99865	9·824
5	2·932	1·01686	0·98629	1·01449	0·99153	21·71
6	6·728	1·02568	0·97780	1·02057	0·98568	49·80
7	9·986	1·02475	0·97870	1·01633	0·98979	73·92
8	13·50	0·99250	1·01050	0·98463	1·02164	99·99

Tabelle 22.

Normalbuttersäure.

Nr.	n	d^{25}_{25}	v^{25}_{4}	d^{35}_{35}	v^{35}_{4}	r
1	0·01583	1·00000	1·00294	1·00010	1·00584	0·1394
2	0·03561	1·00019 (?)	1·00272 (?)	1·00014	1·00581	0·3135
3	0·08247	1·00021	1·00271	1·00033	1·00562	0·7263
4	0·1187	1·00044	1·00248	1·00038	1·00557	1·046
5	0·2675	1·00103	1·00189	1·00084	1·00514	2·268
6	0·4353	1·00175	1·00117	1·00140	1·00460	3·833
7	0·9802	1·00376	0·99917	1·00285	1·00310	8·632
8	2·834	1·00409	0·99884	1·00140	1·00460	24·96
9	9·015	0·98343	1·01982	0·97629	1·02970	79·38
10	11·38	0·95637	1·04866	0·94127	1·05971	100·2

Tabelle 23.

Isobuttersäure.

Nr.	n	d^{25}_{25}	v^{25}_{4}	d^{35}_{35}	v^{35}_{4}	r
1	0·01191	1·00007	1·00285	1·00010 (?)	1·00585	0·1049
2	0·04906	1·00020	1·00272	—	—	0·4320
3	0·08656	1·00030	1·00262	1·00024	1·00571	0·7623
4	0·2175	1·00084	1·00208	1·00069	1·00526	1·915
5	0·6415	1·00232	1·00060	1·00192	1·00403	5·649
6	1·327	1·00443	0·99849	1·00328	1·00267	11·69
7	2·152	1·00507	0·99785	1·00303	1·00292	18·95
8	7·941	0·98718	1·01594	0·98167	1·02475	69·93
9	11·48	0·95064	1·05500	0·94341	1·06629	101·1

Tabelle 24.

Normalvaleriansäure.

Nr.	n	d^{25}_{25}	v^{25}_{4}	d^{35}_{35}	v^{35}_{4}	r
1	0·02147	1·00010	1·00282	1·00006	1·00589	0·2192
2	0·03687	1·00013	—	1·00001 (?)	—	0·3758
3	0·08143	1·00020	1·00272	1·00010	1·00585	0·8314
4	0·2292	1·00056	1·00236	—	—	2·340
5	0·3106	1·00087	1·00205	1·00060	1·00533	3·171
6	8·525	0·95460	1·05061	0·94875	1·03616	87·04
7	9·687	0·93896	1·06811	0·93288	1·07838	98·91

Nr.	n	d^{25}_{25}	v^{25}_{4}	d^{35}_{35}	v^{35}_{4}	r
Tabelle 25. Isovaleriansäure.						
1	0·01422	1·00006	1·00286	0·99998	1·00597	0·1452
2	0·03335	1·00008	1·00284	1·00007	1·00588	0·3404
3	0·1013	1·00016	1·00276	1·00012	1·00583	1·034
4	0·2490	1·00032	1·00260	1·00019	1·00576	2·542
5	0·4157	1·00079	1·00211	1·00040	1·00555	4·243
6	0·5130	1·00047	1·00245	1·00030	1·00588	5·237
7	8·754	0·94578	1·06040	0·93998	1·07019	89·37
8	9·772	0·92778	1·08097	0·92122	1·09200	99·77
Tabelle 26. Monochloressigsäure.						
1	0·3544	1·01206	0·99074	1·01153	0·99450	3·348
2	0·8149	1·02786	0·97573	1·02712	0·97939	7·698
3	1·069	1·03692	0·96716	1·03575	0·97124	10·09
4	3·339	1·11980	0·89562	1·11695	0·90064	31·54
5	5·289	1·19764	0·83741	1·19220	0·84377	49·97
6	6·352	1·24465	0·80765	1·23570	0·81407	60·01
7	7·633	1·30084	0·77098	—	—	72·11
8	9·251	1·3732	0·73035	1·3645	0·73733	87·38
9	10·10	1·3947	0·71908	1·3878	0·72483	95·41
10	10·16	—	—	1·4011	0·71798	95·96
Tabelle 27. Dichloressigsäure.						
1	0·2458	1·01486	0·98823	1·01392	0·99213	3·170
2	0·5118	1·02781	0·97579	1·02705	0·97947	6·600
3	1·011	1·05851	0·94748	1·05734	0·95141	13·03
4	1·031	1·05952	0·94656	1·05824	0·95058	13·28
5	3·717	1·23316	0·81329	1·22820	0·81905	47·93
6	5·307	1·35269	0·74142	1·34545	0·74767	68·44
7	7·633	1·54704	0·64826	1·53779	0·65416	98·42
Tabelle 28. Trichloressigsäure.						
1	0·1956	1·01616	0·98697	1·01581	0·99030	3·196
2	0·2333	1·01963	0·98417	1·01882	0·98738	3·813
3	0·5237	1·04352	0·96109	1·04285	0·96463	8·557
4	0·9526	1·08068	0·92803	—	—	15·56
5	2·458	1·22173	0·82090	1·21697	0·82660	40·16
6	4·355	1·43092	0·70088	1·42285	0·70701	71·15
7	5·315	1·55338	0·64564	1·54399	0·65153	86·84
8	5·826	1·6251	0·61713	1·6159	0·62256	95·19

Die Fehler der Dichtebestimmungen dürften im Durchschnitt etwa drei Einheiten der sechsten Stelle betragen, in vereinzelten Fällen steigen sie bis zu etwa zehn Einheiten an. Die konzentriertesten Lösungen von Mono- und Trichloressigsäure waren übersättigt, in diesen Fällen

mussten die Bestimmungen schnell ausgeführt werden, um ein Kristallisieren vor der Temperatureinstellung der Pyknometer zu verhüten. In einigen Fällen, bei den Valeriansäuren, trat Entmischung bei Temperaturerhöhung ein[1]), da jedoch die Trübungen sehr geringfügig waren, so wurde die beobachtete Dichte gleich der des homogenen Gemisches gesetzt. (Bei der Messung der Oberflächenspannung wurden solche Gemische nicht untersucht.)

Für die Chloressigsäuren ergeben sich durch kurze Extrapolation die folgenden spezifischen Volumina der reinen flüssigen Stoffe.

Tabelle 29.

	v_4^{25}	v_4^{35}	
Monosäure	0·7150	0·7210	$v^{73} = 0·7169$
Disäure	0·6442	0·6500	$v^{15} = 0·6572$
Trisäure	0·6012	0·6063	$v_{15}^{46} = 0·6186$

Es wurde von andern Autoren[2]) gefunden für Monochloressigsäure $d^{73} = 1·3947$, für Trichloressigsäure $d_{15}^{46} = 1·617$, für Dichloressigsäure $d^{15} = 1·5216$. Die zugehörigen v-Werte sind der Tabelle beigefügt.

4. Kompressibilitäten.

Bei der Messung der Kompressibilitäten wurde Wert auf die Kenntnis der Abhängigkeit der Koeffizienten vom Drucke gelegt, hauptsächlich darum, weil die Binnendruckänderungen, welche bei Lösungen auftreten, nach Hunderten von Atmosphären zählen können. Dass dies der Fall ist, geht schon aus den Werten der Volumenkontraktionen hervor, die den Lösungsvorgang begleiten und bei verdünnten Lösungen der Binnendruckänderung nahe proportional gesetzt werden dürfen. Weiterhin liegen aber auch noch ausführliche Rechnungen von Tammann[3]) und Heydweiller[4]) vor, die diesen Schluss bestätigen.

Es war daher nicht möglich, ein Verfahren anzuwenden, bei dem der Druckmantel aus Glas bestand, wie das bei der für genaue Bestimmungen der Kompressibilität durch niedere Drucke sehr geeigneten Anordnung von Röntgen und Schneider[5]) der Fall ist. Während

[1]) Die Entmischung der einen Phase eines Zweiphasengemisches bei Änderung der Temperatur, auf die kürzlich wieder aufmerksam gemacht wurde (Abegg und Müller, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 3 (1905), war sehr deutlich zu erkennen.

[2]) Vgl. Beilstein, Handbuch 1. Band.

[3]) Diese Zeitschr. **11**, 676 (1893); **13**, 174 und 543 (1894); **14**, 163 und 433 (1894); **16**, 91, 139 und 659 (1895); **17**, 620 und 725 (1895); **20**, 1 (1896); **21**, 17 und 529 (1896); **23**, 13 (1897). — Wied. Ann. **69**, 767 (1899).

[4]) Physik. Zeitschr. **1**, 114 (1900).

[5]) Loc. cit.

der Versuche zur Ausarbeitung einer zweckentsprechenden Methode erschien die Untersuchung von Richards und Stull[1]), deren Verfahren gerade für den angestrebten Zweck passend erschien. Das Prinzipielle der Versuchsanordnung, sowie die wesentlichsten Teile des Apparates, die Glasgefässe, sind in der Originalarbeit von Richards und Stull beschrieben, es bedarf darum hier keiner besondern Besprechung in dieser Hinsicht. Dagegen findet sich dort keine Angabe über die Druckbombe.

Die zu den hier mitzuteilenden Versuchen benutzte Bombe bestand aus einem besonders sorgfältig gegossenen, sehr zähen Gusseisen. Die lichte Weite betrug 5 cm, die Wandstärke 1·5 cm. Diesen Daten zufolge sollte die Bombe 200 bis 300 Atmosphären Flüssigkeitsdruck vertragen können, und sie hat auch bis 300 Atmosphären, bis zu welcher Höhe sie belastet wurde, nie die kleinste Durchlässigkeit gezeigt[2]). Ihre innere Höhe betrug 18 cm.

Der Deckel bestand ebenfalls aus Gusseisen. Er trug einen starken eisernen Haken, ferner ein Anschlussstück zur Verschraubung mit der zur Pumpe führenden Kupferkapillaren. Ausserdem war er in seiner ganzen Dicke von 4 cm durchbohrt und die Öffnung mit einer 0·5 cm starken langen Stahlschraube verschlossen. Diese Anordnung gestattete die Einführung der abgewogenen Quecksilbermengen ohne Öffnung der Bombe. Die Dichtung an dieser Stelle bewirkte eine Scheibe aus starkem Kernleder, das nicht frei lag, sondern in seiner ganzen Dicke in den Deckel eingelassen war. Die Dichtung gegen die Kapillare bestand ebenfalls aus Kernleder, weil die sonst auch geeignete Vulkanfiber infolge ihrer Weichheit eine derartige Deformation erfährt, dass die Öffnung bedeutend verengert wird.

Der Deckel war ferner durchsetzt von der isoliert geführten elektrischen Leitung, die durch das Glasgefäss in der von Richards und Stull beschriebenen Weise in die Quecksilberfüllung der Bombe und durch eine auf dem Deckel sitzende Klemmschraube zu dem Indexgalvanoskop weiterlief. Diese isolierte Leitung bestand aus einem Stahlstabe, der frei durch den Deckel lief, und an dessen beiden Enden äusserlich kegelförmige Schraubenmuttern fest in den Deckel eingepresst

---

[1]) Diese Zeitschr. **49**, 1 (1904) und ausführlich Publ. of the Carnegie Institution of Washington, Nr. 7, 1903.

[2]) Ein offenbar durch einen kleinen Gussfehler verursachtes kleines Loch im Deckel, das anfangs durchgebrochen wurde, liess sich vollkommen mit Weichlot verschliessen, das an diesem sehr zähen Gusseisen haftet.

wurden. Diese Endstücke hatten Mäntel aus Vulkanfiber, die sehr gut isolierten, und Blei.

Die Dichtung zwischen Deckel und Bombe bewirkte ein in die Stirnfläche der Bombe eingelassener Ring aus Vulkanfiber. Dieser Stoff bewährte sich hier besser als Leder und Blei. Er nutzte sich verhältnismässig wenig ab, konnte sehr leicht erneuert werden, was aber nur einmal nötig wurde, und hielt vorzüglich dicht. Der Deckel wurde direkt aufgeschraubt, nicht mit Hilfe einer Überwurfmutter, was im allgemeinen praktischer ist.

Der Druck erhielt sich genügend lange konstant, selbst bei 300 Atmosphären; tagelange Konstanz[1]) liess sich nicht erreichen, war aber auch nicht nötig. Die Bombe erwies sich im ganzen als recht brauchbar und ist erheblich wohlfeiler zu beschaffen als eine stählerne von gleichen Dimensionen.

Die Druckkapillare war 1·5 mm weit. Es wurde ein möglichst grosses Lumen darum gewählt, weil sich gleich bei Beginn der Versuche eine starke Verzögerung der Druckfortpflanzung zeigte, als die Kapillare enger war. Bei Petroleum und andern Flüssigkeiten von geringer Viskosität ist eine engere Kapillare brauchbar, im vorliegenden Falle erschien jedoch die Anwendung von Glycerin vorteilhaft.

Das Manometer reichte bis zu 300 Atmosphären und war vor Beginn der Versuche kalibriert, später zeigte sich, dass zwischen 250 und 300 eine kleine Veränderung stattgefunden hatte, die die in diesem Intervall gemessenen Kompressibilitäten ein wenig erhöhte. Dieser Fehler beträgt etwa eine Atmosphäre, und ein Teil der Resultate ist seinetwegen verworfen worden.

Die zugeführten Quecksilbermengen wurden immer so bemessen, dass eine Druckerhöhung von 40 bis 60 Atmosphären erforderlich war. Diese liess sich auf ca. 1 % genau ablesen, es sind daher die Kompressibilitätskoeffizienten im einzelnen um diesen Betrag unsicher. Die Zeichnung der Kurve, welche die Koeffizienten mit der Druckerhöhung verbindet, gestattet, die durch jene Fehler verursachten Unregelmässigkeiten einigermassen auszugleichen; es dürften daher die unten mitgeteilten Interpolationsformeln auf weniger als 1 % genau sein, vorausgesetzt, dass der für den Druck Null angenommene Grundwert keinen Fehler enthält. Näheres darüber wird später mitgeteilt werden.

War das Glasgefäss — die Form 3 von Richards und Stull — zum Versuch fertig, so wurde es in einem Halter an der Innenseite

[1]) Vergl. Bogojawlensky und Tammann, Diese Zeitschr. **27**, 457 (1898).

des Bombendeckels befestigt, die Bombe verschlossen, mit der Kapillaren und den Drahtleitungen verbunden, mit dem Haken an einer Aufzugeinrichtung befestigt und in den Thermostaten gesenkt. Da schon vor dem Versuche auf Ausgleichung der Temperaturen aller Teile geachtet wurde, so konnte die Messung sehr bald beginnen. Die Druckablesungen wurden, dank der schnellen Ableitung der Kompressionswärme, sehr bald konstant; im ganzen erforderte jede Lösung zur einmaligen Messung etwa einen Tag.

Der Thermostat war auf 25° eingestellt und hielt die Temperatur auf $\pm 0{\cdot}01°$ konstant, einige Messungen wurden auch bei 35° ausgeführt.

Was die Berechnung der Versuche angeht, so kann auf die Ausführungen von Richards und Stull verwiesen werden, doch mag hier ein Beispiel Platz finden.

Es sei a das Gewicht der im Glasgefäss enthaltenen Lösung in Grammen, d das zugehörige spezifische Gewicht, p der Druck am Manometer, Δp der Unterschied für zwei aufeinanderfolgende Messungen, g die zugefügte Menge Quecksilber, die die Druckerhöhung Δp nötig macht, w' die von g zu subtrahierende Menge Quecksilber, die gleich ist derjenigen, welche Δp entsprechen würde, wenn die Lösung durch das gleiche Volumen Quecksilber ersetzt würde, berechnet in der von Richards und Stull angegebenen Weise.

Wenn ferner β den Kompressibilitätskoeffizienten der untersuchten Flüssigkeit, β' den des Quecksilbers, d_{Hg} das spezifische Gewicht des Quecksilbers bedeuten, so ist:

$$\frac{1}{v}\frac{dv}{dp} = \beta = \frac{(g-w').d.(1 \dot{-} \beta p_1)}{d_{Hg}.a.(p_2-p_1)} + \beta', \qquad (1)$$

wobei p_1 und p_2 die Druckgrenzen bedeuten.

Der Kompressibilitätskoeffizient des Glases fällt weg, wenn man den wahren Wert für β' kennt, dieser wurde wie bei Richards und Stull nach Amagat für 25° zu $3{\cdot}9 . 10^{-6}$, oberhalb $p = 200$ zu $3{\cdot}8 . 10^{-6}$ angenommen. Für Quecksilber erhält man:

$$\beta' = \frac{g}{a} \cdot \frac{1}{p_2 - p_1} + \beta'', \qquad (2)$$

wo β'' den Koeffizienten des Glases bedeutet.

Hiernach sind folgende Zahlen (für Monochloressigsäure von 5·260 Mol/kg, d. h. 49·69 % Säure, bei 25°) leicht zu verstehen. (Tabelle 30.)

Die Resultate sind im folgenden kurz zusammengefasst. n bedeutet Mol pro kg Lösung, r Gewichtsprozente, p und β sind auf die Atmosphäre als Einheit bezogen, β ist stets mit 10^{-6} zu multiplizieren.

Tabelle 30.

$a = 20{\cdot}26 \quad d = 1{\cdot}191 \quad d^{25}_{Hg} = 13{\cdot}51.$

Nr.	g	p	w'	Δp	$\beta - \beta'$	β
0	0	45·0	—			
				48·0	37·4	41·3
1	0·4219	93·0	0·008			
				54·0	35·8	39·7
2	0·4650	147·0	0·019			
				49·5	34·6	38·5
3	0·4147	196·5	0·020			
				54·0	33·6	37·4
4	0·4377	250·5	0·018			
				45·0	32·9	36·7
5	0·3616	295·5	0·017			

Mitgeteilt ist immer nur eine Serie, doch wurden viele Werte mehrfach bestimmt, insbesondere Quecksilber und Wasser. Die Temperatur ist, soweit nicht anders bemerkt, 25°.

Tabelle 31. Quecksilber bei 25°.

Nr.	p	$\beta' - \beta''$
0	65·0	
		1·59
1	119·0	
		1·55
2	176·0	
		1·53
3	232·5	
		1·49
4	299·0	

Richards und Stull[1]) fanden $\beta' - \beta'' = 1{\cdot}48$ zwischen 0 und 100 Atmosphären. Der Unterschied ist vermutlich durch den Wert von β'' verursacht.

Tabelle 32. Wasser bei 25°.

Nr.	p	β
0	17·0	
		45·7
1	106·0	
		43·6
2	153·0	
		42·3
3	201·0	
		41·6
4	291·5	

Essigsäure.

$t = 25°.$

Tabelle 33. $n = 1{\cdot}141.$

Nr.	p	β
0	22·0	
		45·5
1	66·0	
		43·7
2	115·0	
		43·1
3	166·0	
		39·5 (?)
4	224·5	

Tabelle 34. $n = 3{\cdot}354.$

Nr.	p	β
0	69·5	
		43·3
1	122·5	
		41·4
2	171·5	
		40·7
3	230·0	
		39·2
4	284·0	

Tabelle 35. $n = 6{\cdot}863.$

Nr.	p	β
0	80·0	
		44·7
1	123·5	
		44·1
2	166·5	
		41·0
3	219·5 (?)	
		42·4
4	271·0	

[1]) Loc. cit.

Tabelle 36. $n = 9.856$.

Nr.	p	β
0	53·0	
		50·3
1	95·0	
		48·8
2	137·0	
		46·3
3	184·0	
		46·3
4	235·0	
		45·8
5	276·5	

Tabelle 37. $n = 12.40$.

Nr.	p	β
0	83·5	
		57·3
1	128·0	
		55·2
2	185·5	
		51·8
3	232·5	
		49·9
4	275·0	

Tabelle 38. $n = 13.51$.

Nr.	p	β
0	27·0	
		66·4
1	67·5	
		61·8
2	113·0	
		59·9
3	159·5	
		56·5
4	215·0	
		54·8
5	264·0	

Tabelle 39. $n = 16.03$.

Nr.	p	β
0	55·0	
		83·4
1	90·0	
		79·9
2	124·5	
		75·7
3	165·0	
		72·6
4	204·5	
		69·1
5	250·5	

Monochloressigsäure.

$t = 25^{\circ}$.

Tabelle 40. $n = 8.148$.

Nr.	p	β
0	34·0	
		43·5
1	80·0	
		42·0
2	134·0	
		40·1
3	198·0	
		38·3
4	258·0	
		37·7
5	293·3	

Tabelle 41. $n = 6.573$.

Nr.	p	β
0	46·0	
		42·1
1	101·0	
		39·6
2	150·0	
		38·5
3	200·0	
		37·6
4	248·0	
		37·3
5	298·0	

Tabelle 42. $n = 5.260$.

Nr.	p	β
0	45·0	
		41·3
1	93·0	
		39·7
2	147·0	
		38·5
3	196·5	
		37·5
4	250·5	
		36·7
5	295·5	

Tabelle 43. $n = 3{\cdot}761$.

Nr.	p	β
0	40·5	
		42·1
1	90·0	
		39·8
2	145·0	
		37·9
3	201·5	
		37·7
4	249·0	
		37·6
5	296·0	

Tabelle 44. $n = 2{\cdot}204$.

Nr.	p	β
0	35·5	
		45·4
1	81·5	
		41·7
2	128·5	
		39·0
3	186·0	
		38·0
4	248·0	
		37·6
5	296·0	

Dichloressigsäure.

$t = 25$.

Tabelle 45. $n = 7{\cdot}700$.

Nr.	p	β
0	15·0	
		58·4
1	57·5	
		57·4
2	94·5	
		53·4
3	139·5	
		52·1
4	185·0	
		50·8
5	232·0	
		50·2
6	275·5	

Tabelle 46. $n = 6{\cdot}676$.

Nr.	p	β
0	28·0	
		47·8
1	79·5	
		47·2
2	123·0	
		45·4
3	177·5	
		45·0
4	228·0	

Tabelle 47. $n = 4{\cdot}264$.

Nr.	p	β
0	50·0	
		44·5
1	90·5	
		43·3
2	138·5	
		41·8
3	192·0	
		40·5
4	242·0	
		39·2
5	292·0	

Tabelle 48. $n = 3{\cdot}407$.

Nr.	p	β
0	42·0	
		42·6
1	90·5	
		41·3
2	138·0	
		39·9
3	192·0	
		38·0
4	243·0	

Tabelle 49. $n = 2{\cdot}490$.

Nr.	p	β
0	42·0	
		42·7
1	84 5	
		41·8
2	133·0	
		40·5
3	186·0	
		39·6
4	230·5	
		38·7
5	271·0	

Tabelle 50. $n = 1{\cdot}614$.

Nr.	p	β
0	36·0	
		43·9
1	86·0	
		42·5
2	129·0	
		40·2
3	183·0	
		39·6
4	238·5	

Trichloressigsäure.

$t = 25°$.

Tabelle 51. $n = 4·564$.

Nr.	p	β
0	23·0	50·8
1	54·5	49·5
2	94·0	47·7
3	135·5	47·2
4	184·0	43·7
5	224·0	43·3
6	258·0	

Tabelle 52. $n = 3·243$.

Nr.	p	β
0	19·5	45·8
1	56·0	44·6
2	96·0	42·7
3	148·5	42·4
4	199·5	41·2
5	237·5	

Tabelle 53. $n = 1·882$.

Nr.	p	β
0	26·5	42·5
1	71·5	42·1
2	117·5	39·9
3	168·5	39·5
4	225·5	38·1
5	260·5	

Tabelle 54. $n = 1·359$.

Nr.	p	β
0	21·5	43·0
1	118·5	40·7
2	171·0	38·4
3	225·5	37·2
4	271·5	

Tabelle 55. $n = 0·6327$.

Nr.	p	β
0	134·5	41·6
1	181·5	39·7
2	228·0	

Essigsäure.

$t = 35°$.

Tabelle 56. $n = 1·141$.

Nr.	p	β
0	31·0	44·2
1	77·0	43·3
2	130·5	41·1
3	177·5	41·2
4	239·5	40·2
5	267·5	

Tabelle 57. $n = 3·354$.

Nr.	p	β
0	82·0	43·0
1	134·0	42·7
2	179·0	40·9
3	230·0	40·1
4	273·5	

Tabelle 58. $n = 16·03$.

Nr.	p	β
0	64·5	88·7
1	89·0	87·8
2	124·0	81·9
3	158·5	

Tabelle 59. Wasser.

$t = 35°$.

Nr.	p	β
0	80·0	
		43·5
1	135·5	
		41·5
2	189.0	
		40·3
3	238·0	

Wir können aus den vorstehenden Tabellen folgende Interpolationsformeln ableiten, die den Wert von β angeben, wenn bereits der Druck p auf der Flüssigkeit lastet.

Tabelle 60.

25°		
	r	β
Wasser	—	$47·0 - 0·023\,p = 47·0\,(1 - 0·049\,p)$
Essigsäure	6·85	$46·4 - 0·03\,p = 46·4\,(1 - 0·065\,p)$
	20·13	$45·8 - 0·026\,p = 45·8\,(1 - 0·057\,p)$
	41·30	$45·8 - 0·020\,p = 45·8\,(1 - 0·044\,p)$
	59·96	$52·4 - 0·028\,p = 52·4\,(1 - 0·053\,p)$
	74·42	$62·7 - 0·052\,p = 62·7\,(1 - 0·083\,p)$
	81·10	$68·0 - 0·060\,p = 68·0\,(1 - 0·088\,p)$
	96·25	$90·7 - 0·10\,p = 90\,7\,(1 - 0·11\,p)$
Monochloressigsäure	20·82	$46·1 - 0·035\,p = 46·1\,(1 - 0·076\,p)$
	35·53	$44·4 - 0·03\,p = 44·4\,(1 - 0·07\,p)$
	49·69	$42·7 - 0·023\,p = 42·7\,(1 - 0·054\,p)$
	62·10	$44·2 - 0·03\,p = 44·2\,(1 - 0·07\,p)$
	79·96	$45·0 - 0·028\,p = 45·0\,(1 - 0·062\,p)$
Dichloressigsäure	20·81	$45·6 - 0·028\,p = 45·6\,(1 - 0·061\,p)$
	32·09	$44·0 - 0·022\,p = 44·0\,(1 - 0·050\,p)$
	43·92	$44·3 - 0·025\,p = 44·3\,(1 - 0·056\,p)$
	54·96	$46·1 - 0\,025\,p = 46·1\,(1 - 0·054\,p)$
	86·08	$48·6 - 0·018\,p = 48·6\,(1 - 0·037\,p)$
	99·26	$59·2 - 0·037\,p = 59·2\,(1 - 0·062\,p)$
Trichloressigsäure	10·34	$46·4 - 0·03\,p = 46·4\,(1 - 0·065\,p)$
	22·20	$45·1 - 0·032\,p = 45·1\,(1 - 0·071\,p)$
	30·75	$44·9 - 0·031\,p = 44·9\,(1 - 0·069\,p)$
	52·98	$47·3 - 0·033\,p = 47·3\,(1 - 0·070\,p)$
	74·57	$52·1 - 0·035\,p = 52·1\,(1 - 0·067\,p)$

Tabelle 61.

35°		
	r	β
Wasser	—	$46·3 - 0·03\,p = 46·3\,(1 - 0·06\,p)$
Essigsäure	6·85	$45·3 - 0·021\,p = 45·3\,(1 - 0·046\,p)$
	20·13	$45·3 - 0·020\,p = 45·3\,(1 - 0·044\,p)$
	96·25	$96·0 - 0·10\,p = 96·0\,(1 - 0·1\,p)$

Die Formeln gelten etwa bis $p = 300$. Für die reinen (flüssigen) Säuren kann man β extrapolieren und findet bei 25° für den Anfangswert β_0.

Tabelle 62.

Essigsäure	$\beta_0 = 98$
Monochloressigsäure	46·5
Dichloressigsäure	59·3
Trichloressigsäure	59·2

Diese Reihenfolge für β_0 ist sehr auffällig, da man für Monochloressigsäure einen höhern Wert erwarten sollte. Die Extrapolation hat vielleicht auf einen etwas zu kleinen Wert geführt, aber um mehr als eine Einheit dürfte sie kaum falsch sein.

Zum Vergleich mit andern Resultaten können folgende Tabellen dienen[1]), die für Wasser zwischen den angegebenen Druckgrenzen gelten.

Tabelle 63.

Δp	25°	*Amagat* bei 20°
1—25	46·7	49·1
25—50	46·1	47·6
50—75	45·6	45·6
75—100	45·0	45·3
100—125	44·4	44·9
125—150	43·8	44·6
150—175	43·3	44·2
175—200	42·6	43·8

Tabelle 64.

Δp	25°	*Amagat* 30°	*Amagat* 20°	*Richards* u. *Stull* 20°
0—100	45·9	46·0	46·8	45·8
100—200	43·6	43·6	44·2	44·8
200—300	41·3	42·2	43·4	42·4

Danach scheinen die Fehler unserer Zahlen nicht wesentlich grösser zu sein als die Unterschiede zwischen den Resultaten von Amagat und Richards und Stull.

5. Zusammenfassende Bemerkungen.

Die rein tatsächlichen Ergebnisse der vorstehend mitgeteilten Untersuchungen zeigen folgendes Bild.

[1]) Amagat, Ann. Chim. Phys. (6) **29**, 68 und 505 (1893). — Richards und Stull, loc. cit.



Das Dichtemaximum, das für Essigsäure-Wasser allgemein bekannt ist, findet sich bei den höhern Homologen auch[1]). Bei der Propionsäure ist es sehr flach und liegt etwa bei 50 % Gehalt an Säure, bei den Buttersäuren in der Gegend von 30 %. Bei den Valeriansäuren scheint es einem noch geringern Gehalte zu entsprechen. Ameisensäure und die drei Chloressigsäuren lassen ein Maximum nicht erkennen, für Ameisensäure müsste es, wenn es vorhanden wäre, dicht bei 100 % liegen.

Die Oberflächenspannungen zeigen die bekannte starke Abhängigkeit vom Gehalte und von der Stellung in der homologen Reihe. Dieses Resultat braucht nicht wiederum erörtert zu werden, da das in der Literatur (vgl. Einleitung) genügend oft geschehen ist. Die den Tabellen beigefügten Temperaturkoeffizienten haben, obwohl manche Schwankung in den Zahlenwerten zu erkennen ist, trotz des kleinen Intervalls ziemlich regelmässigen Verlauf, insbesondere erkennt man an den Enden ein deutliches Konvergieren gegen die Koeffizienten der reinen Stoffe. Diese betragen für Wasser 0·0018 und für die Säuren nach Hock[2]):

Tabelle 65.

Ameisensäure	0·00279
Essigsäure	0·00343
Propionsäure	0·00310
Buttersäure	0·00359
Valeriansäure	0·00313

Aus unsern Zahlen ergibt sich, dass der Temperaturkoeffizient in mehrern Fällen ein deutliches Minimum hat. Eine sichere Ausnahme davon macht nur Trichloressigsäure, sie hat einen Maximalwert. Dichloressigsäure dagegen hat ein tiefes Minimum, in andern Fällen sind die Minima flacher. Für die Valeriansäuren lässt sich nicht sicher sagen, ob bei ihnen zufällig grössere Schwankungen in den Resultaten vorliegen, oder ob tatsächlich der Koeffizient Minima und Maxima durchläuft.

Dagegen ist an diesen beiden Stoffen dank der vollständigen Aufnahme des Kurvenverlaufes bei variabler Zusammensetzung ein neues Resultat festgestellt worden. Beide Valeriansäuren zeigen Minima der Oberflächenspannung, die zwar der unvollständigen Mischbarkeit wegen

---

[1]) Vergl. von andern Untersuchungen Charpy, Ann. Chim. Phys. (6) **29**, 1 (1893). — Hartwig, loc. cit. — Lüdeking, Wied. Ann. **27**, 72 (1886).

[2]) Loc. cit. Andeutungen der Maxima finden sich auch bei J. Traube, Journ. f. physik. Chemie (2) **347**, 292 (1886).

nicht selbst bestimmt werden konnten, deren Existenz sich aber ohne weiteres aus den beiden Teilkurven erkennen lässt.

Die Oberflächenspannungen der reinen Essigsäuren bei 25° ergeben sich durch Extrapolation.

Tabelle 66.

Essigsäure	γ = 26·1
Monochloressigsäure	41
Dichloressigsäure	37·2
Trichloressigsäure	36·0

Am Wasserende ist die Reihenfolge nicht die gleiche. So findet man durch Interpolation für den Quotienten $\frac{h}{h_0}$ (s. oben) folgende Werte:

Tabelle 67.

n =	0·2	0·5	0·8
Essigsäure	0·930	0·878	0·840
Monochloressigsäure	0·940	0·895	0·850
Dichloressigsäure	0·881	0·758	0·670
Trichloressigsäure	0·920	0·816	0·721

Interessant ist das Ergebnis der Kompressionsversuche. Zunächst finden wir in allen vier Fällen ein Minimum des Anfangswertes der Kompressibilität, während die extrapolierten Werte für die reinen Stoffe sehr verschieden sind, denn Essigsäure hat 98, Monochloressigsäure ca. 47, die beiden andern Säuren fast gleich 59, Wasser 47·0. Es ist dies dasselbe Resultat, das Pagliani und Palazzo[1]) für Wasser-Alkoholgemische gefunden haben, und es muss auffallen, dass die stark dissociierte Trichloressigsäure mit den andern Stoffen hierin übereinstimmt. Bekanntlich hat man allgemein für starke Elektrolyte Erniedrigung der Kompressibilität des Wassers und damit korrespondierend Erhöhung der Oberflächenspannung gefunden, dagegen finden wir hier Minima der Kompressibilität und dauernde Erniedrigung der Oberflächenspannung vom Wasser an. Die anorganischen Elektrolyte verhalten sich offenbar einfacher. Denn der Umstand, dass die Trichloressigsäure als Säure sich hinsichtlich der elektrolytischen Dissociation von den Neutralsalzen ziemlich deutlich unterscheidet, reicht zur Erklärung nicht aus, weil *HCl* und andere Säuren mit den Neutralsalzen hinsichtlich Kompressibilität und Oberflächenspannung qualitativ übereinstimmen. Man muss also wohl sagen, dass der Charakter des organischen Stoffes und Essigsäurederivates sehr deutlich zum Ausdruck

[1]) Vgl. Landolt-Börnstein, Tabellen 1894.



kommt. Wir wollen endlich noch beachten, dass die Produkte $\gamma.\beta_0$ für Wasser, Essig-, Mono-, Di-, Trichloressigsäure sich verhalten wie 5·1 : 2·6 : 1·9 : 2·2 : 2·1.

Theoretisches.

Wir gehen nunmehr zu einigen theoretischen Betrachtungen weiter und werden zunächst die reinen Stoffe behandeln, um zu sehen, ob wir für diese charakteristische Konstante ermitteln können, die bei der Untersuchung der Gemische als Grundlagen dienen können. Als solche Konstante bieten sich von selbst die kritischen Daten und die van der Waalsschen Grössen a und b dar. Gelingt deren Ermittlung, so kann man weiter fragen, in welcher Weise sich die Eigenschaften der Gemische ausdrücken lassen.

6. Wahre und scheinbare kritische Daten und Binnendrucke.

Um die kritische Temperatur aus der Oberflächenspannung zu bestimmen, kann man die Gleichung von Eötvös, bzw. Ramsay und Shields benutzen. Es ist aber bereits konstatiert, dass die Fettsäuren nicht den normalen Wert der Temperaturkoeffizienten geben, sondern zu kleine Zahlen, die ausserdem Temperaturvariation zeigen. Geht man nun so vor, dass man die Funktion $\gamma.(Mv)^{\frac{2}{3}}$, die molare Oberflächenenergie, so wie sie für jede Temperatur gefunden wird, durch den Mittelwert 2·12 des Eötvösschen Koeffizienten dividiert, so kann man für jede Temperatur eine dieser korrespondierende „scheinbare“ kritische Temperatur berechnen, die mit der wahren identisch wäre, wenn die Konstitution des Stoffes nicht von der Temperatur abhinge. Dies Verfahren, das im Prinzip mit dem von Ramsay und Shields, Guye, Dutoit u. a. zur Ermittlung des „Associationsfaktors“ eingeschlagenen identisch ist, würde uns in den Stand setzen, die wahre kritische Temperatur aus der Temperaturabhängigkeit der scheinbaren zu berechnen, indessen bedürfen wir dieser Daten zunächst nicht. Die „scheinbare“ kritische Temperatur aber kann dazu dienen, die für die zugehörige Temperatur geltenden van der Waalsschen Grössen a und b zu berechnen. Diese enthalten dann in sich noch den „Associationsfaktor“ oder eine diesem entsprechende Gleichgewichtskonstante.

Die praktische Durchführung dieser Berechnung stösst bald auf einige Schwierigkeiten, die ihren Grund in der recht wenig zufriedenstellenden Übereinstimmung der von verschiedenen Autoren bestimmten Oberflächenspannungen haben. Um dies zu demonstrieren, dient die

folgende Zusammenstellung[1]):

Tabelle 68.

Stoff	γ_{25}	γ_{35}	Autor
Ameisensäure	38·75	36·95	*Schiff*
Ameisensäure	36·63	35·59	*Ramsay* und *Shields*
Ameisensäure	40·58	39·36	*Hock*
Essigsäure	27·38	26·35	*Schiff*
Essigsäure	23·02	21·20	*Ramsay* und *Shields*
Essigsäure	24·78	23·84	*Hock*
Propionsäure	25·00	24·37	*Ramsay* und *Shields*
Propionsäure	23·57	23·00	*Hock*
n-Buttersäure	25·79	24·84	*Ramsay* und *Shields*
n-Buttersäure	25·14	24·16	*Hock*

Diese willkürlich aus dem grossen vorhandenen Beobachtungsmaterial herausgegriffenen Zahlen zeigen also Differenzen bis ca. 10%. Nun haben Schiff und Ramsay und Shields[2]) nach der Steighöhenmethode gearbeitet, Hock[3]) dagegen nach dem Jaegerschen Differentialverfahren, das nur relative Ergebnisse liefert. Er bezieht deshalb seine Zahlen auf die Oberflächenspannung des Wassers nach Brunner[4]), die bei 20° um 4·2% grösser ist als die von Ramsay und Shields gefundene. Es hat jedoch keinen Zweck, diesen Verhältnissen nachzugehen und etwaige konstante Unterschiede der Methoden aufzusuchen, da die Tabelle bereits zeigt, dass die Richtung des Unterschiedes nicht stets dieselbe bleibt[5]).

Es können daher vergleichbare Resultate nur erwartet werden, wenn man die von demselben Autor bestimmten Zahlen benutzt. Die folgenden Tabellen geben diejenigen Werte der „scheinbaren" kritischen Temperaturen wieder, die einerseits aus den Zahlen von Hock mit Hilfe der Ausdehnungskoeffizienten nach Zander (I), anderseits nach Ramsay und Shields (II) berechnet sind.

Es bedeutet γ die Oberflächenspannung, bei der Celsiustemperatur t, ω die Eötvössche Funktion $\gamma(Mv)^{\frac{2}{3}}$, g den Quotienten $\frac{\omega}{2 \cdot 12}$, ϑ die scheinbare kritische Temperatur in absoluter Zählung, wobei die Kor-

[1]) Neu interpoliert; Schiffs Angaben der Steighöhen mit den Ausdehnungskoeffizienten nach Zander (Lieb. Ann. **224**, 56. 1884) reduziert.

[2]) Diese Zeitschr. **12**, 433 (1893).

[3]) Loc. cit.

[4]) Vgl. Landolt-Börnstein, Tabellen 1894.

[5]) Als wesentlich kommt der Umstand in Betracht, dass Ramsay und Shields die Flüssigkeit nicht an Luft, sondern an ihren Dampf grenzen lassen.

rektur von 6° nach Ramsay und Shields angebracht ist, mithin:

$$\vartheta = \frac{\omega}{2 \cdot 12} + t + 6 + 273. \qquad (3)$$

	t	γ	ω	g	$\vartheta - 273$
			Tabelle 69. Ameisensäure.		
I	0	43·63	485·8	229·5	235·5
	20	41·19	464·6	219·2	245·2
	40	38·75	443·0	209·2	255·2
	60	36·31	420·8	198·8	264·8
	80	33·87	398·2	187·9	273·9
II	16·8	37·47	424·4	200·0	222·8
	46·4	34·42	397·0	187·2	239·6
	79·8	30·80	364·6	171·9	257·7
			Tabelle 70. Essigsäure.		
I	0	27·10	397·3	187·2	193·2
	20	25·24	375·1	176·8	202·8
	40	23·38	352·4	166·3	212·3
	60	21·52	329·1	155·1	221·1
	80	19·66	305·1	143·8	229·8
II	20	23·46	348·4	164·4	190·4
			Tabelle 71. Propionsäure.		
I	0	25·80	446·3	210·5	216·5
	20	24·20	424·5	200·0	226·0
	40	22·60	402·3	189·8	235·8
	60	21·00	381·8	180·0	246·0
	80	19·40	357·9	168·8	254·8
II	16·6	25·57	450·0[1]	212·0	234·6
	46·4	23·54	423·2	199·5	251·9
	79·6	20·36	375·3	176·8	262·6
	132·5	15·46	301·8	142·2	280·7
			Tabelle 72. Normalbuttersäure.		
I	0	27·62	556·2	262·5	268·5
	20	25·64	523·4	247·0	273·0
	40	23·66	489·8	230·5	276·5
	60	21·68	455·4	215·2	281·2
	80	19·70	420·0	498·2	284·2

[1]) Bei Ramsay und Shields steht die vermutlich falsche Zahl 466·3.

	t	γ	ω	g	$\vartheta - 273$
II	15·0	26·72	538·7	254·0	275·0
	46·5	23·75	489·4	240·8	293·3
	78·6	20·97	442·2	208·6	293·2
	132·3	16·44	361·8	170·6	308·9

Tabelle 73.

Normalvaleriansäure.

	t	γ	ω	g	$\vartheta - 273$
I	0	25·59	576·0	271·9	277·9
	20	23·99	547·0	258·0	284·0
	40	22·39	517·4	244·0	290·0
	60	20·79	487·0	229·8	295·8
	80	19·19	455·7	215·3	301·3

Tabelle 74.

Isovaleriansäure.

	t	γ	ω	g	$\vartheta - 273$
II	17·0	25·64	582·0	274·4	297·4
	46·5	22·86	531·0	250·4	302·9
	78·2	20·04	476·6	224·7	308·9
	132·3	15·92	394·1	185·9	324·2
	184·9	11·82	308·0	145·2	336·1

Tabelle 75.

Isobuttersäure.

	t	γ	ω	g	$\vartheta - 273$
II	16·0	24·99	510·9	241·2	263·2
	46·4	22·07	460·5	217·0	269·4
	78·4	19·53	415·1	196·0	280·4
	132·2	15·39	335·8	158·2	296·4

Tabelle 76.

Wasser[1]).

	t	γ	ω	g	$\vartheta - 273$
II	0	73·21	502·9	237·2	243·2
	20	70·60	485·5	229·0	255·0
	40	67·50	466·3	220·0	266·0
	60	64·27	476·2	210·5	276·5
	80	60·84	425·3	202·4	288·4
I	0	77·04	530·0	250·0	256·0
	20	74·10	510·0	240·5	266·5
	40	71·33	493·0	232·6	278·5
	60	67·38	468·5	221·0	287·0
	80	63·82	446·5	210·5	296·5

[1]) Nach Ramsay und Shields (II) und Landolt-Börnstein, Tabellen 1894, (II).

Tabelle 77.

Dichloressigsäure.

t	γ	ω	g	$\vartheta - 273$
25	37·27	745·5	352·0	383
35	35·95	725·0	342·0	383

Tabelle 78.

Monochloressigsäure.

t	γ	ω	g	$\vartheta - 273$
25	43·70	725·0	342	373
35	43·20	720·5	340	381

Tabelle 79.

Trichloressigsäure.

t	γ	ω	g	$\vartheta - 273$
25	36·00	766·5	361·8	393
35	35·40	758·0	357·5	398

Der kritische Druck π ergibt sich unter Benutzung einer der beiden Formeln von van der Waals:

$$\gamma = \pi.\text{konst.} \tag{4}$$

$$\gamma^3 = \pi^2 \vartheta.\text{konst.} \tag{5}$$

Die Proportionalitätsfaktoren sind theoretisch nur abhängig vom Werte der reduzierten Temperatur, sonst aber von Stoff zu Stoff nicht variabel. Es ist daher möglich, mit Hilfe einer Normalflüssigkeit, deren Daten bekannt sind, π zu berechnen. Als solche ist im folgenden Tetrachlorkohlenstoff mit dem kritischen Drucke 45·0 Atmosphären und der kritischen Temperatur ϑ 556° gewählt. Da die Oberflächenspannungen bei übereinstimmenden Temperaturen verglichen werden müssen, so sind zur Reduktion hier die oben berechneten scheinbaren kritischen Temperaturen benutzt. Denn selbst wenn die wahre kritische Temperatur für die hier studierten Objekte genau festgestellt wäre, so würde ihre Anwendung eine genügend sichere Berechnung von π nicht ermöglichen, weil ja die Stoffe anomal sind. ϑ ist daher in den folgenden Tabellen von Temperatur zu Temperatur verschieden.

Es bedeuten t_1 und t_2 korrespondierende Temperaturen, τ die reduzierte Temperatur, γ_1 und γ_2 die zugehörigen Oberflächenspannungen. Der Index 2 bezieht sich auf CCl_4, 1 auf den andern Stoff. π' ist berechnet nach 4), π'' nach 5). γ_2 ist interpoliert nach Ramsay und Shields. Zum Vergleiche ist zunächst das Paar Benzol—Tetrachlorkohlenstoff berechnet ($\pi = 479$, $\vartheta = 561·5$ für Benzol).

Wo t_1 in runden Zahlen variiert, sind die Resultate von Hock (Zander) benutzt, sonst die von Ramsay und Shields.

Tabelle 80.

Benzol.

$$\gamma_1 = 20{\cdot}28 - 0{\cdot}111\,(t - 80).$$
$$\gamma_2 = 18{\cdot}71 - 0{\cdot}115\,(t - 80).$$

t_1	t_2	τ	γ_1	γ_2	π'	π''
20·0	17·0	$0{\cdot}521_5$	26·94	25·68	47·2	48·4
40·0	36·8	0·557	24·72	23·54	47·3	48·8
60·0	57·0	0·593	22·50	21·28	47·5	49·2
80·0	76·5	$0{\cdot}628_5$	20·28	19·10	47·8	49·6
100·0	96·0	0·664	18·02	16·92	47·9	49·8

Der Gang unter π' ist etwa halb so stark wie der unter π'', auch liegt π' dem beobachteten Werte $\pi_1 = 47{\cdot}9$ näher.

Tabelle 81.

Essigsäure.

$\pi_{beob} = 57{\cdot}1$.

ϑ	t_1	t_2	τ	γ_1	γ_2	π'	π''
466	0	53·0	0·586	27·10	21·71	56·2	68·5
476	20	69·0	0·615	25·24	19·91	57·0	69·6
485	40	85·5	0·645	23·38	18·10	58·1	70·6
494	60	101·4	0·674	21·52	16·33	59·2	71·9
463	20	79·0	0·632	23·46	18·82	56·1	68·5

Tabelle 82.

Propionsäure.

ϑ	t_1	t_2	τ	γ_1	γ_2	π'	π''
489	0	37·2	0·558	25·80	23·46	49·5	53·0
499	20	53·2	0·587	24·20	21·69	50·2	55·8
509	40	69·0	0·615	22·60	19·93	51·0	56·7
519	60	86·8	0·647	21·00	17·96	52·6	59·0
508	16·6	57·0	0·590	25·57	22·37	51·4	57·5
525	46·6	66·0	0·610	23·54	20·26	52·2	58·0
536	79·6	93·0	0·658	20·36	17·27	53·0	58·2

Tabelle 83.

Ameisensäure.

ϑ	t_1	t_2	τ	γ_1	γ_2	π'
496	16·8	63·2	0·605	37·47	20·58	81·9
513	46·4	73·0	0·622	34·42	19·58	78·2
531	79·8	91·2	0·655	30·80	18·72	74·0
509	0	28·0	0·536	43·63	24·47	80·3
518	20	41·2	0·565	41·19	23·01	80·5
528	40	54·7	0·593	38·75	21·51	81·1

ϑ	t_1	t_2	τ	γ_1	γ_2	π'

Tabelle 84.

Normalbuttersäure.

ϑ	t_1	t_2	τ	γ_1	γ_2	π'
542	0	7·2	0·504	27·62	26·79	46·4
546	20	25·4	0·537	25·64	24·77	46·6
550	40	43·2	0·569	23·66	22·79	46·7
554	60	61·3	0·601	21·68	20·80	46·9
548	15·0	19·0	0·525	26·72	25·47	47·2
566	46·5	51·4	0·584	23·75	21·88	48·7

Tabelle 85.

Isobuttersäure.

ϑ	t_1	t_2	τ	γ_1	γ_2	π'
536	16·0	27·0	0·539	24·99	24·59	45·7
542	46·4	54·7	0·589	22·07	21·52	46·2
553	78·4	82·0	0·638	19·53	18·49	47·6

Tabelle 86.

Isovaleriansäure.

ϑ	t_1	t_2	τ	γ_1	γ_2	π'
570	17·0	10·0	0·509	25·64	26·48	43·6
580	46·5	33·2	0·551	22·86	23·91	43·1
586	78·2	50·0	0·599	20·04	22·04	40·9

Tabelle 87.

Normalvaleriansäure.

ϑ	t_1	t_2	τ	γ_1	γ_2	π'
551	0	3·0	0·496	25·59	27·26	42·2
557	20	19·5	0·526	23·99	25·42	44·3
563	40	35·5	0·555	22·39	23·65	42·6
569	60	52·4	0·585	20·79	21·77	43·0

Tabelle 88.

Monochloressigsäure.

ϑ	t_1	t_2	τ	γ_1	γ_2	π'
646	25	— 17·0	0·461	43·70	29·32	67·1
654	35	— 10·0	0·471	43·20	28·56	68·0

Tabelle 89.

Dichloressigsäure.

ϑ	t_1	t_2	τ	γ_1	γ_2	π'
656	25	— 20·5	0·454	37·27	29·65	56·5
656	35	— 12·0	0·469	35·95	28·74	56·2

Tabelle 90.

Trichloressigsäure.

ϑ	t_1	t_2	τ	γ_1	γ_2	π'
666	25	— 24·5	0·447	36·00	30·11	54·8
671	35	— 17·5	0·459	35·40	29·33	55·3

Tabelle 91.

Wasser.

ϑ	t_1	t_2	τ	γ_1	γ_2	π'
529	0	13·5	0·516	77·04	26·09	133
539	20	29·3	0·544	74·10	24·34	137
552	40	42·4	0·567	71·33	22·88	140
560	60	57·5	0·595	67·38	21·21	143
569	80	71·5	0·620	63·82	19·65	146

$$\pi = 133 + t . 0{\cdot}16$$

Tabelle 92.

Wasser. (ϑ = wahre krit. Temp.)

ϑ	t_1	t_2	τ	γ_1	γ_2	π'
637	40	0·5	0·492	71·33	27·54	116
637	60	18.0	0·523	67·38	25·59	118
637	80	35·2	0·555	63·82	23·68	121

Da Benzol, Essigsäure und Propionsäure zeigen, dass π' anscheinend weniger mit der Temperatur variiert als π'' und auch mit dem beobachteten Werte besser übereinstimmt, so ist für die andern Stoffe nur π' berechnet worden.

Heilborn[1]) hat ebenfalls π und ϑ berechnet, und zwar aus den Ausdehnungskoeffizienten nach van der Waals' Theorie. Er ist jedoch nicht zu den hier gefundenen Werten gelangt, weil er die Temperaturvariabilität von ϑ nicht in die Rechnung eingeführt hat. In folgender Tabelle stehen unter I die hier berechneten, unter II Heilborns Werte für π und ϑ. III ist beobachtet.

Tabelle 93.

	π			$\vartheta - 273$		
	I	II	III	I	II	III
Ameisensäure	81·0	115·1	—	ca. 400	338·2	—
Essigsäure	57·2	76·4	57·1	330	—	321·6
Propionsäure	51·0	58·2	—	355	—	339
n. Buttersäure	46·6	48·0	—	330	338·3	—
Isobuttersäure	45·8	46·6	—	360	329·9	—
n. Valeriansäure	43·0	40·1	—	360	336·4	—
Isovaleriansäure	43·4	—	—	—	—	—
Wasser	138	—	194	—	—	364

(Wo noch ein Gang vorhanden war, ist π_I für $t = 25^0$ gewählt), ϑ_I ist, natürlich sehr unsicher, extrapoliert aus den frühern Tabellen (Resultate nach Hock-Zander) und sollte gleich der wahren kritischen Temperatur sein.

---

[1]) Diese Zeitschr. 7, 601 (1891).

Die niedern Fettsäuren sind, wie schon die Anomalie der Eötvösschen Funktion zeigt, als weniger normal konstituiert zu betrachten wie die höhern, insofern als ihre Daten stärker mit der Temperatur variieren; dem entspricht die Grösse des Unterschiedes der gefundenen und der nach verschiedenen Methoden berechneten Werte für ϑ und π. Es scheint aber, als ob die wie hier aus der Oberflächenspannung ermittelten Werte von π den wahren sehr nahe kämen, wenn auch die gute Übereinstimmung, wie sie die Essigsäure zeigt, wohl nur zufällig ist[1]), und bei der Ameisensäure, wo die Oberflächenspannung von der des Normalstoffes CCl_4 sehr stark abweicht, mit einer erheblichen Unsicherheit von vielleicht 5 bis 10 Atmosphären im Werte von π gerechnet werden muss. Man wird die Werte von π, von diesem Falle abgesehen, als auf 1 bis 2 Atmosphären sicher annehmen dürfen; insbesondere wenn man sie analog wie ϑ nur für die Temperatur 25° benutzt, werden sich die für diese Temperatur geltenden van der Waalsschen Grössen a und b mit hinreichender Genauigkeit berechnen lassen[2]).

Bevor wir dazu übergehen, können wir noch die neugewonnenen Resultate auf ihre Brauchbarkeit untersuchen, indem wir sie auf andere Sätze des van der Waalsschen Systems anwenden.

Bekanntlich sind bei übereinstimmenden Temperaturen t_1 und t_2 die spezifischen Volumina zweier Stoffe durch die Beziehung verbunden:

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \frac{V_{t_2}}{V_{t_1}}. \tag{6}$$

Wählt man als Vergleichsstoff Fluorbenzol mit der kritischen Temperatur $\vartheta = 560$ nach Young, so ergibt sich unter Benutzung der scheinbaren kritischen Temperaturen (s. die frühern Tabellen) folgendes:

Essigsäure $t_1 = 20$ $t_2 = 80$ $\vartheta_1 = 476$ $\vartheta_2 = 503$
$\tau_1 = 0{\cdot}6155$ $\tau_2 = 0{\cdot}7010$
Fluorbenzol $t_1 = 71{\cdot}7$ $t_2 = 119{\cdot}4$

$$\frac{v_{80}}{v_{20}} = 1{\cdot}0670. \quad \frac{V_{119\cdot4}}{V_{71\cdot4}} = 1{\cdot}0698.$$

Die wahre kritische Temperatur der Essigsäure, $321{\cdot}6 + 273$, hätte $\tau_1 = 0{\cdot}4927$, $\tau_2 = 0{\cdot}5943$, und für Fluorbenzol $t_2 = 49{\cdot}2$, $t_1 = 2{\cdot}7$

[1]) Umsomehr, als ja π_I mit der Temperatur noch etwas variiert.

[2]) Besonders wenig günstig liegen die Verhältnisse beim Wasser, einmal wegen der bezüglich γ herrschenden Unsicherheit, anderseits, weil hier die Extrapolation auf die wahre kritische Temperatur und Druck sehr gross ist. Indessen werden wir bei der Berechnung von a und b finden, dass unser Rechenverfahren auch in diesem Falle zu plausiblen Zahlen führt.

ergeben, so dass:

$$\frac{V_{49\cdot2}}{V_{2\cdot7}} = 1\cdot0698.$$

Fluorbenzol und Tetrachlorkohlenstoff stimmen folgendermassen überein:

Tetrachlorkohlenstoff $t_1 = 20$ $t_2 = 80$ $\vartheta = 556$
$\tau_1 = 0\cdot527$ $\tau_2 = 0\cdot635.$

Fluorbenzol $t_1 = 22\cdot3$ $t_2 = 82\cdot8,$

$$\frac{v_{80}}{v_{20}} = 1\cdot0796, \qquad \frac{V_{82\cdot8}}{V_{22\cdot3}} = 1\cdot0782.$$

Der Unterschied beträgt bei der Essigsäure:

$$\frac{0\cdot0698 - 0\cdot0670}{0\cdot0670} = 4\cdot2\,\%,$$

beim Tetrachlorkohlenstoff:

$$\frac{0\cdot0782 - 0\cdot0796}{0\cdot0796} = -1\cdot8\,\%.$$

Für Wasser finden wir mit den scheinbaren kritischen Temperaturen:

Wasser $t_1 = 0$ $t_2 = 80$ $\vartheta_1 = 529$ $\vartheta_2 = 569$
$\tau_1 = 0\cdot516$ $\tau_2 = 0\cdot620,$

Fluorbenzol $t_1 = 16$ $t_2 = 74\cdot5,$

$$\frac{v_{80}}{v_0} = 1\cdot0288, \qquad \frac{V_{74\cdot5}}{V_{16}} = 1\cdot0742.$$

Der Unterschied ist bedeutend grösser als bei der Essigsäure.

Einen weitern Vergleich gestatten die Kompressibilitäten, die nach van der Waals in übereinstimmenden Zuständen den kritischen Drucken umgekehrt proportional sind. Wir vergleichen Essigsäure mit Benzol für niedere Drucke.

Bei 25° kann der Koeffizient β_0 für Essigsäure nahe gleich 98 gesetzt werden. Die reduzierte Temperatur ist $\tau = \frac{298}{479} = 0\cdot621$, dem entspricht, da für Benzol $\vartheta = 561\cdot5$, die Temperatur $76\cdot7^0$ für Benzol. Bei dieser Temperatur ist die Kompressibilität[1]) des Benzols $\beta = 125$, daraus folgt mit $\pi = 47\cdot8$ für Benzol:

$$\frac{98}{125} = 0\cdot78, \qquad \frac{47\cdot8}{57\cdot1} = 0\cdot84.$$

---

[1]) Streng genommen sollten die Kompressibilitäten unter übereinstimmenden Drucken verglichen werden; aber die kritischen Drucke sind hier wenig verschieden.

Die wahre kritische Temperatur der Essigsäure, 595, führt zu folgenden Zahlen:

$$\tau = 0{\cdot}501, \qquad t = 8{\cdot}8, \qquad \beta = 82 \text{ für Benzol},$$

$$\frac{98}{82} = 1{\cdot}19.$$

Während also bei der Anwendung auf die thermische Ausdehnung wahre und scheinbare kritische Temperatur zufällig zu den gleichen Resultaten führten, spricht die hier durchgeführte Rechnung entschieden für die Benutzung der scheinbaren Temperatur[1]).

Äther hat $\beta = 146$[2]) bei 0°, es ist $\tau = \frac{273}{467{\cdot}4} = 0{\cdot}5845$, dem entspricht für Benzol $t_2 = 55{\cdot}0$ und die Kompressibilität $\beta_{55} = 114$, der kritische Druck für Äther ist 35·6 Atmosphären, und man erhält:

$$\frac{35{\cdot}6}{47{\cdot}8} = 0{\cdot}745, \qquad \frac{114}{146} = 0{\cdot}781.$$

Die Übereinstimmung ist nicht sehr viel besser als oben bei Essigsäure.

Die drei Halogenfettsäuren zeigen beim Vergleich mit Benzol[2]) bezüglich der Kompressibilitäten und kritischen Drucke folgendes:

Monochloressigsäure $t = 25 \quad \vartheta = 646 \quad \tau = 0{\cdot}461 \quad \beta = 47$
$\pi = 67{\cdot}1.$

Benzol $t = 14{\cdot}5 \quad \beta = 71 \quad \pi = 47{\cdot}8$

$$\frac{71}{47} = 1{\cdot}51, \qquad \frac{67{\cdot}1}{47{\cdot}8} = 1{\cdot}41.$$

Dichloressigsäure $t = 25 \quad \vartheta = 656 \quad \tau = 0{\cdot}454 \quad \beta = 59$
$\pi = 56{\cdot}6.$

Benzol $t = -18{\cdot}5 \quad \beta = 69 \quad \pi = 47{\cdot}8$

$$\frac{69}{59} = 1{\cdot}17 \qquad \frac{56{\cdot}6}{47{\cdot}8} = 1.18.$$

Trichloressigsäure $t = 25 \quad \vartheta = 666 \quad \tau = 0{\cdot}447 \quad \beta = 59$
$\pi = 54{\cdot}8.$

Benzol $t = -22{\cdot}0 \quad \beta = 66 \quad \pi = 47{\cdot}8$

$$\frac{66}{59} = 1{\cdot}12 \qquad \frac{54{\cdot}8}{47{\cdot}8} = 1{\cdot}15.$$

---

[1]) Pagliano und Palazzo, nach Landolt-Börnstein, Tabellen 1894.

[2]) β ist aus den Bestimmungen von Röntgen und von Pagliani und Palazzo extrapoliert, natürlich sind die benutzten Zahlen etwas unsicher, es mag sich um einige Prozente handeln.

Die Übereinstimmung ist, besonders bei den beiden letzten Stoffen, besser, als erwartet werden konnte. Wir sehen demnach bei den Chloressigsäuren die Forderungen der Theorie besser erfüllt, als bei ihrer Stammsubstanz, dürfen also wohl vermuten, dass die Stoffe in dieser Richtung „normaler" werden.

Bei Wasser dagegen versagt die Theorie wiederum:

Wasser $t = 25$ $\vartheta = 531$ $\tau = 0{\cdot}561$ $\beta = 47{\cdot}0$ $\pi = 135$

Benzol $t = 42{\cdot}0$ $\beta = 106$ $\pi = 47{\cdot}8$

$$\frac{106}{47{\cdot}0} = 2{\cdot}25 \qquad \frac{135}{47{\cdot}8} = 2{\cdot}82.$$

Die wahren kritischen Daten des Wassers, $\vartheta = 637$ und $\pi = 194$, würden $\tau = 0{\cdot}478$ ergeben, so dass wir erhalten:

Benzol $t = -10$ $\beta = 73$

$$\frac{73}{47{\cdot}0} = 1{\cdot}55 \qquad \frac{194}{47{\cdot}8} = 4{\cdot}05.$$

Man erkennt auch hier, dass die „scheinbaren" kritischen Daten der Abnormität eines Stoffes weitgehend Rechnung tragen, so dass sie, wenn es sich um Vergleichung verschiedener Stoffe bei der Prüfung der van der Waalsschen Theorie handelt, den wahren vorzuziehen sind.

Mit Hilfe der Grössen ϑ und π können nun die van der Waalsschen Konstanten a und b berechnet werden. In grossem Umfange ist diese Berechnung von Guye und Friderich[1]) in Angriff genommen worden. Diese Autoren finden b aus der einfachen Gleichung:

$$b = \frac{R}{8} \cdot \frac{\vartheta}{\pi}, \tag{7}$$

wo R die auf ein Mol bezogene Gaskonstante bedeutet. Diese Formel ergibt sich, ebenso wie die folgende, direkt aus der Theorie von van der Waals. Aus b erhält man a nach:

$$a = 27 . \pi . b^2. \tag{8}$$

Wenn die Masseinheiten Atmosphäre und Kubikzentimeter sind, so wird nach der Berechnung von Guye und Friderich[2]):

$$R = \frac{22410}{273} = 82{\cdot}09. \tag{9}$$

Es ergeben sich nun, wenn wir die hier berechneten „scheinbaren" kritischen Temperaturen und Drucke benutzen, folgende Zahlen für

---

[1]) Arch. sc. phys. et nature **9,** 504 (1900) und **13,** 559 (1902).

[2]) Vgl. D. Berthelot, Zeitschr. f. Elektrochemie **10,** 621 (1904).

$t = 25^0$, wobei k den „scheinbaren" kritischen Koeffizienten $\frac{\vartheta}{\pi}$ bedeutet, v ist das Molarvolumen, mithin $\frac{a}{v^2}$ der Binnendruck.

Tabelle 94.

Nr.		ϑ	π	k	b	a	$\frac{a}{v^2}$
1	Wasser	543	138	3·93	40·3	$6{\cdot}05.10^6$	$18{\cdot}6.10^3$
2	Ameisensäure	521	84·0	6·44	66·0	9·55	4·25
3	Essigsäure	479	57·2	8·38	86·0	11·40	2·99
4	Monochloressigsäure	648	67·1	9·65	99·0	17·8	3·89
5	Dichloressigsäure	656	56·5	11·60	119·1	21·6	2·70
6	Trichloressigsäure	666	54·8	12·15	124·8	23·1	2·39
7	Propionsäure	502	51·0	9·94	102·0	14·32	2·47
8	*n*-Buttersäure	547	46·6	11·72	120·4	17·88	2·18
9	Isobuttersäure	538	45·8	11·73	120·5	17·90	2·18
10	*n*-Valeriansäure	559	43·0	13·00	133·4	20·10	1·82
11	Isovaleriansäure	573	43·4	13·20	135·4	21·52	1·95

Für $t = 35$ findet sich, wenn die Rechnung ganz in gleicher Weise geführt wird (vgl. die frühern Tabellen),

Tabelle 95.

Nr.		ϑ	π	k	b	a	$\frac{a}{v^2}$
1	Wasser	549	139	3·95	40·5	$6{\cdot}18.10^6$	$18{\cdot}9.10^3$
2	Ameisensäure	526	81	6·50	66·7	9·75	4·27
3	Essigsäure	483	57·8	8·35	85·6	11·48	2·93
4	Monochloressigsäure	652	68·0	9·58	98·4	17·8	3·84
5	Dichloressigsäure	656	56·2	11·67	119·9	21·8	2·65
6	Trichloressigsäure	671	55·3	12·13	124·7	23·2	2·36
7	Propionsäure	507	50·8	9·97	102·4	14·40	2·44
8	n. Buttersäure	549	46·6	11·77	120·9	18·38	2·19
9	Isobuttersäure	540	46·0	11·74	120·4	18·08	2·16
10	n. Valeriansäure	561	43·0	13·04	134·0	20·82	1·86
11	Isovaleriansäure	577	43·2	13·36	137·0	22·38	2·00

Die hier berechneten Grössen a, b und $\frac{a}{v^2}$ enthalten also in sich bereits etwaige Anomalien und müssen wie die scheinbaren kritischen Grössen, Temperaturfunktionen sein.

Als bemerkenswert darf aus diesen Tabellen wohl hervorgehoben werden, dass die Reihenfolgen der Werte für a, b und $\frac{a}{v^2}$ fast durchweg dieselben sind, insbesondere dass die a und b der Chloressigsäuren stets mit wachsendem Chlorgehalte weiter von denen der Essigsäure abweichen. Ferner steht Wasser immer am Ende der Reihe, und die höhern Glieder der Fettsäurereihe liegen den hochchlorierten Essig-

säuren nahe, gerade für diese beiden Gruppen aber wurde früher aus verschiedenen Gründen auf nahezu „normales" Verhalten geschlossen. Die Binnendrucke haben für diese Stoffe die kleinsten Werte, „normale" Stoffe zeigen Binnendrucke in der Nähe von 1000 Atmosphären[1]).

7. Berechnung von Oberflächenspannungen binärer Gemenge.

Das vorstehend beschriebene und angewendete Berechnungsverfahren hat zu Werten für die kritischen Grössen, resp. den Binnendruck, geführt, welche im allgemeinen mit den bisher teils berechneten, teils geschätzten Zahlen recht wohl verträglich sind und da, wo das Experiment bereits entschieden hat, wie bei dem kritischen Druck der Essigsäure, von diesem bestätigt werden. Eine Ausnahme in dieser Hinsicht scheint das Wasser zu bilden. Hier wird zwar die Rechnung, ihrem nur approximativen Charakter gemäss, von der starken Temperaturveränderlichkeit der scheinbaren kritischen Grössen sehr ungünstig beeinflusst, aber der Wert von 19000 Atmosphären, den wir für den Binnendruck fanden, stimmt sehr gut mit der Zahl überein, die von Guye und Friderich[2]) mit Hilfe von andern „wahren" kritischen Grössen berechuet worden ist. Es kann also unserm Rechenverfahren nicht die enorme Diskrepanz zur Last gelegt werden, die gegenüber andern Binnendrucken besteht, man hat sie viel mehr längst als eins der Symptome für die exzeptionelle Stellung des Wassers angesehen.

Diese ungewöhnliche Grösse des Wasserbinnendruckes würde verschwinden, wenn man, wie dies schon längst vorgeschlagen worden ist, das Wasser als polymeren Stoff ansähe. Es würde wegen der quadratischen Abhängigkeit des Binnendruckes vom Molarvolumen schon die Formel $(H_2O)_2$, $\frac{a}{v^2}$ auf ca. 4500 reduzieren, $(H_2O)_3$ würde ca. 2000 geben. Ob nun eine solche Annahme mit andern Verhältnissen verträglich ist, lässt sich vielleicht auf Grund der folgenden Überlegung entscheiden.

Unsere Berechnung hat von der Formel:

$$\gamma = \text{konst.}\ \pi$$

und ferner:

$$b = \text{konst.}\ \frac{\vartheta}{\pi}$$

$$a = \text{konst.}\ \pi b^2 = \text{konst.}\ \frac{\vartheta^2}{\pi}$$

Gebrauch gemacht. Aus diesen folgt weiter

---

[1]) J. Traube berechnet aus dem Molarvolumen etwa 900 Atmosphären: Sammlung Ahrens, Heft 7—8 (1899).

[2]) Loc. cit.

$$\frac{1}{\gamma} = \text{konst.}\ \frac{a}{\vartheta^2} \tag{10}$$

oder falls ϑ die wahre kritische Temperatur ist, oder wir nur Verhältnisse bei konstanter Temperatur betrachten:

$$a = \frac{1}{\gamma} \cdot \text{konst.} \tag{11}$$

Hat man nur ein binäres Flüssigkeitsgemisch vom Molenbruche x des einen Stoffes, so kann man für dieses nach einer von van der Waals aufgestellten und in der Untersuchung von Gemischen seitdem gebräuchlich gewordenen Formel schreiben:

$$a_x = a_1 x^2 + a_2 (1-x)^2 + a_{12} (1-x) x, \tag{12}$$

wo a_1 und a_2 den beiden reinen Komponenten zukommen, und a_{12} die gegenseitige Einwirkung berücksichtigt, also ein Massenwirkungskoeffizient ist. Dem entsprechend setzen wir für die Oberflächenspannung[1]):

$$\frac{1}{\gamma_x} = \frac{1}{\gamma_1} \cdot x^2 + \frac{1}{\gamma_2}(1-x)^2 + \frac{1}{\gamma_{12}}(1-x)x. \tag{13}$$

Es wird dann bei Gemischen normaler Stoffe γ_{12}, wenn x richtig angenommen ist, eine Konstante sein. Trifft dies nicht zu, so kann, immer die Richtigkeit der Formel vorausgesetzt, die Erklärung nur darin liegen, dass der Molenbruch x, mithin eines der beiden Molargewichte der Komponenten, oder beide, falsch angenommen sind. Ist man aber sicher über die Formel des einen Stoffes, so kann man auf die des andern schliessen. Wenn nun wenig A in viel B gelöst ist, so kann man die Formel von A in der Lösung nach einem osmotischen Verfahren feststellen und dann die von B in der eben beschriebenen Weise aufsuchen, ebenso kann man für eine Lösung von viel A und wenig B verfahren. Allerdings ist man prinzipiell auf Näherungsberechnungen angewiesen, weil die Formel 13 zwei Unbekannte enthält, x und γ_{12}, aber es wird häufig von Anfang an ein Fingerzeig für die Wahl von x vorhanden sein.

Indessen muss in experimenteller Hinsicht der Vorbehalt gemacht werden, dass man in einem Stoffe A, der untersucht werden soll, nicht solche Stoffe als B löst, die die Oberflächenspannung von A sehr stark verändern, wie etwa Heptylsäure in Wasser, denn die Oberfläche kann in solchen Fällen eine erheblich andere Konzentration haben als das Innere der Flüssigkeit, und es steht nicht fest, welche der vielen Messmethoden diejenige Oberflächenspannung angibt, die einer Oberfläche

[1]) Eine ähnlich lautende Formel hat Poisson aufgestellt:

$$\gamma_x = \gamma_1 x^2 + \gamma_2 (1-x)^2 + \gamma_{12} (1-x) x.$$

zukäme, welche die bekannte, etwa titrimetrisch ermittelte Konzentration der Lösung hat[1]).

Bei andern Stoffen dagegen wird der Unterschied der Konzentrationen in der Oberfläche und im Innern der Lösung vernachlässigt werden dürfen. Für die praktische Anwendung wird man als „gelösten Stoff" einen möglichst normalen oder einen solchen wählen, der mit dem Lösungsmittel einigermassen chemisch verwandt ist.

Wenn wir nun dieses Prinzip verwerten wollen, so müssen wir erst seine Brauchbarkeit in solchen Fällen prüfen, wo wir über das zu erwartende Resultat anderweit informiert sind. Hierfür wählen wir aus der Literatur einige Kombinationen, meist nach Whatmough[2]), und benutzen folgende Zeichen:

$x =$ Molenbruch des zuerst genannten Stoffes (A),

γ_{12} die neue Konstante, Formel 13, berechnet aus dem gefundenen γ des Gemisches und dem neben diesem stehenden x,

γ_1 und γ_2 die Oberflächenspannungen der Komponenten (γ_1 für $x = 1$, γ_2 für $x = 0$).

Tabelle 96.

Tetrachlorkohlenstoff—Chloroform.

$\frac{1}{\gamma_1} = 0{\cdot}03702$. $\frac{1}{\gamma_2} = 0{\cdot}03699$.

Nr.	$\frac{1}{\gamma}$	x	$\frac{1}{\gamma_{12}}$
1	0·03714	0·8	0·0749
2	0·03715	0·6	0·0746
3	0·03715	0·5	0·0746
4	0·03713	0·4	0·0746
5	0·03692	0·2	0·0737

Diese ausgezeichnete Bestätigung der Formel darf in ihrer Beweiskraft nicht überschätzt werden, da bereits die einfache Mischungsregel ein γ berechnen lässt, das vom gefundenen durchweg weniger als 1% abweicht, und daraus ohne weiteres folgt, dass mit Hilfe irgend einer neuen Konstanten eine noch bessere Übereinstimmung von Rechnung und Versuch erzielt werden muss. Wir haben es mit einer sehr geringen Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Mischungsverhältnisse zu tun. Die Auswahl der Gemische solcher Stoffe, die in reinem Zustande sicher normal sind und doch stark verschiedene Oberflächenspannungen haben, ist ja auffällig gering.

[1]) Vgl. unten.

[2]) Diese Zeitschr. **39,** 129 (1901).

Wir gehen nunmehr weiter zu

Tabelle 97.

Äther—Benzol.

$\frac{1}{\gamma_1} = 0.05735$. $\frac{1}{\gamma_2} = 0.03454$.

Nr.	$\frac{1}{\gamma}$	x	$\frac{1}{\gamma_{12}}$
1	0·03705	0·1046	0·0933
2	0·03953	0·2084	0·0928
3	0·04160	0·3110	0·0915
4	0·04380	0·4125	0·0913
5	0·04602	0·5130	0·0908
6	0·04838	0·6120	0·0922
7	0·05027	0·7105	0·0903
8	0·05260	0·818	0·0952
9	0·05478	0·9046	0·0987

Hier ist anfangs, bei grossem Äthergehalte, ein schwacher Gang bemerkbar. Die Dampfdruckkurve verläuft nach Haywood[1]) nicht geradlinig, hat aber auch kein Maximum oder Minimum.

Tabelle 98.

Aceton—Chloroform.

$\frac{1}{\gamma_1} = 0.04209$. $\frac{1}{\gamma_2} = 0.03699$.

Nr.	$\frac{1}{\gamma}$	x	$\frac{1}{\gamma_{12}}$
1	0·04135	0·9	0·0770
2	0·04095	0·8	0·0783
3	0·04003	0·7	0·0765
4	0·03958	0·6	0·0773
5	0·03902	0·5	0·0770
6	0·03860	0·4	0·0777
7	0·03799	0·3	0·0765
8	0·03750	0·2	0·0759
9	0·03700	0·1	0·0737

Hier ist für kleines x ein schwacher Gang zu beobachten, im Einklang mit der Tatsache, dass Aceton kein völlig normaler Stoff ist, wie aus den Beobachtungen von Ramsay und Shields[2]) über den Eötvösschen Koeffizienten und aus Zawidzkis[3]) Dampfdruckmessungen hervorgeht.

(Tabelle 99 siehe folgende Seite.)

γ_{12} ist nicht völlig konstant, und der Mittelwert $\frac{1}{\gamma_{12}} = 0.1012$ gibt bei umgekehrter Rechnung Werte für γ, die gegen die gefundenen in dem

[1]) Vgl. Zawidzki, Diese Zeitschr. **35**, 129 (1900).

[2]) Loc. cit. [3]) Loc. cit.

Tabelle 99.

Äther—Schwefelkohlenstoff.

$\frac{1}{\gamma_1} = 0.05725. \quad \frac{1}{\gamma_2} = 0.03101.$

Nr.	$\frac{1}{\gamma}$	x	$\frac{1}{\gamma_{12}}$	Differenz
1	0.03577	0.103	0.1106	+ 2.7 %
2	0.03947	0.204	0.1070	+ 2.5 „
3	0.04245	0.306	0.1042	+ 1.4 „
4	0.04565	0.4070	0.1044	+ 1.6 „
5	0.04728	0.5075	0.0996	— 0.8 „
6	0.04880	0.6065	0.0960	— 2.4 „
7	0.05160	0.7058	0.0977	— 1.6 „
8	0.05350	0.8047	0.0963	— 1.5 „
9	0.05525	0.9023	0.0949	— 1.1 „

unter „Diff." angegebenen Betrage differieren. Diese Abweichungen sind jedenfalls reell. Die nach Whatmough mit Hilfe der Mischungsregel berechneten γ differieren gegen das Experiment weit mehr. Mit steigender Ätherkonzentration nähert sich $\frac{1}{\gamma_{12}}$ der Summe $\frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2}$.

Tabelle 100.

Essigsäure—Benzol.

$\frac{1}{\gamma_1} = 0.03570. \quad \frac{1}{\gamma_2} = 0.03454.$

Nr.	$\frac{1}{\gamma}$	x	$\frac{1}{\gamma_{12}}$
1	0.03635	0.8	0.0758
2	0.03633	0.6	0.0747
3	0.03610	0.5	0.0741
4	0.03585	0.4	0.0739
5	0.03577	0.2	0.0736

Tabelle 101.

Essigsäure—Tetrachlorkohlenstoff.

$\frac{1}{\gamma_1} = 0.03560. \quad \frac{1}{\gamma_2} = 0.03698.$

Nr.	$\frac{1}{\gamma}$	x	$\frac{1}{\gamma_{12}}$
1	0.03745	0.8	0.0825
2	0.03800	0.6	0.0800
3	0.03803	0.5	0.0795
4	0.03801	0.4	0.0792
5	0.03754	0.2	0.0779

Die Formel 13 trifft sehr gut zu für Tetrachlorkohlenstoff—Chloroform und Äther—Benzol. Während der erste Fall nicht viel beweisen kann, da sowohl die Oberflächenspannungen wie die kritischen Drucke und Temperaturen beider Stoffe wenig differieren, bestehen bezüglich dieser Grössen bei Äther und Benzol grosse Unterschiede. Ebenso ist auch eine gute Erfüllung für Aceton—Chloroform vorhanden, deren Oberflächenspannungen gleichfalls erheblich verschieden sind. Weniger gut stimmen Äther—Schwefelkohlenstoff, Essigsäure—Benzol und Essigsäure—Tetrachlorkohlenstoff, trotz sehr geringer Verschiedenheit der Einzeloberflächenspannungen im letzten Falle.

Wir werden darauf weiter unten zurückkommen.

Beachtung verdient der Umstand, dass häufig sehr nahe die Gleichung gilt:

$$\frac{1}{\gamma_{12}} = \frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2}. \tag{14}$$

Das bedeutet, dass:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\gamma_1} x^2 + \frac{1}{\gamma_2}(1-x)^2 + \frac{1}{\gamma_{12}} x(1-x)$$

übergeht in:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\gamma_2} + x\left(\frac{1}{\gamma_1} - \frac{1}{\gamma_2}\right)$$

oder:

$$x = \frac{\frac{1}{\gamma} - \frac{1}{\gamma_2}}{\frac{1}{\gamma_1} - \frac{1}{\gamma_2}} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2 - \gamma_1} \cdot \frac{\gamma_2 - \gamma}{\gamma} = \text{konst.}\left(\frac{\gamma_2}{\gamma} - 1\right). \tag{15}$$

Wäre diese linare Beziehung des Molenbruches zum reziproken Werte der Oberflächenspannung allgemeingültig, oder kennte man überhaupt eine allgemeine Beziehung zwischen γ_1, γ_2 und γ_{12}, so könnte man in jedem beliebigen Falle x berechnen.

Es kann nun aber der Fall eintreten, dass die eine der beiden Komponenten nicht zu den sogenannten normalen Stoffen gehört, oder dass beide eine „chemische Wechselwirkung" aufeinander ausüben, die nicht zur Bildung eines neuen definierten chemischen Individuums führt, sondern zu dem, was man heute noch mit einem wenig scharfen Ausdrucke eine „lose Verbindung" zu nennen pflegt. In beiden Fällen wird Formel 13 ihre Gültigkeit nicht mehr streng behalten. Im ersten wird eine etwaige Polymerisation, auf die man ja jene Abnormität zurückführt, bewirken, dass eine Stoffart mehr im Gemische vorhanden ist, so dass dieses gar nicht mehr binäre Konstitution aufweist, und ausserdem wird der Polymerisationszustand von der Konzentration abhängen. Ähnliche Komplikationen treten auch im zweiten Falle auf.

Wenn nun einerseits eine „Wechselwirkung“ aus dem Spiele bleibt, anderseits die Komplexkonstante der associablen Komponente sehr gross ist, so wird der Komplexzustand nicht merklich von der Konzentration abhängen. Dann wird Formel 13 wieder brauchbar, und es ist einfach die Molzahl des associablen Stoffes in einem konstanten Verhältnisse zu verkleinern, mithin sind auch für x, den Molenbruch, andere Zahlen einzusetzen. Verfährt man in dieser Weise, so muss γ_{12} wieder konstant werden.

Wir haben oben zwei Kombinationen betrachtet, bei denen diese Voraussetzungen vermutlich nahe zutreffen, dies sind die beiden Gemische der Essigsäure mit Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Wenn man nun aus bekannten Gründen annimmt, dass in beiden Fällen Essigsäure konstant dimer ist, so erhält man folgende Resultate (vgl. Tabellen 100 und 101).

Tabelle 102.
Essigsäure—Benzol.

Nr.	x	γ_{12}
1	0·667	0·0747
2	0·428	0·0753
3	0·333	0·0752
4	0·2500	0·0756
5	0·1111	0·0751

Tabelle 103.
Essigsäure—Tetrachlorkohlenstoff.

Nr.	x	γ_{12}
1	0·667	0·0787
2	0·428	0·0790
3	0·333	0·0792
4	0·2500	0·0798
5	0·1111	0·0799

Der Gang ist hier merklich geringer als früher, freilich ist die Grösse γ_{12} in diesen Fällen wenig empfindlich, vermutlich weil die Oberflächenspannungen γ_1 und γ_2 schon wenig verschieden sind. Speziell bei dem Gemische mit Tetrachlorkohlenstoff liegt der Gang von γ_{12}, so gering er auch ist, in umgekehrter Richtung wie früher, es trifft also die Annahme konstanter Dimerie der Säure im Gemisch wahrscheinlich nicht ganz das Richtige.

Wenn zu dem eben behandelten einfachen Falle noch eine „Wechselwirkung“ der Komponenten hinzutritt, so müssen die Abweichungen von der Formel 13 noch grösser werden. Denn dann sind mehr Stoffarten vorhanden als angenommen waren, und die zugehörigen Konzentrationen variieren relativ mit dem Mischungsverhältnisse. Man kann nun annehmen, dass in erster Annäherung alle diese Massenwirkungsverhältnisse in eine Konstante, und zwar in γ_{12}, zusammengefasst werden dürfen, und so ergibt sich die Möglichkeit, mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auf die Molenbrüche zu schliessen. Man verfährt hierbei so, dass man den einen der beiden reinen Stoffe als in einem bestimmten,

und zwar immer in demselben Verhältnisse total polymerisiert annimmt und diejenige Grösse dieses „Associationsfaktors" aufsucht, bei der γ_{12} am wenigsten von der Konzentration abhängt. Streng genommen müsste man die Formel 13 erweitern, indessen wird sich zeigen, dass schon in der beschriebenen Weise wichtige und anderweit wenigstens qualitativ unterstützte Schlüsse gezogen werden können.

Wir wenden dieses Prinzip nunmehr auf die wässerigen Säurelösungen an. Die folgenden Tabellen enthalten ganz wie früher die Grössen $\frac{1}{\gamma}$ (gemessen), $\frac{1}{\gamma_{12}}$ und x. x bezieht sich auf die Säure, und der Index bedeutet das Verhältnis, in dem die Molzahl des Wassers im Gemische kleiner angenommen wird, als nach der Formel H_2O zu geschehen hätte.

Tabelle 104.

Ameisensäure—Wasser.

$t = 25^{\circ}$ $\frac{1}{\gamma_1} = 0.02474$ $\frac{1}{\gamma_2} = 0.01368$

Nr.	$\frac{1}{\gamma}$	x_1	$\frac{1}{\gamma_{12}}$	x_2	$\frac{1}{\gamma_{12}}$	x_3	$\frac{1}{\gamma_{12}}$
1	0.01472	0.01824	0.0843	0.0360	0.0563	0.05275	0.0470
2	0.01593	0.04953	0.0740	0.0943	0.0523	0.1350	0.0451
3	0.01747	0.0865	0.0730	0.1593	0.0496	0.2210	0.0462
4	0.01900	0.1972	0.0580	0.3288	0.0460	0.4230	0.0407
5	0.02107	0.3806	0.0449	0.5505	0.0435	0.6475	0.0393
6	0.02147	0.4149	0.0516	0.5850	0.0437	0.6790	0.0396
7	0.02190	0.4615	0.0509	0.6316	0.0436	0.7185	0.0396
8	0.02407	0.7008	0.0507	0.8240	0.0471	0.875	0.0445

Tabelle 105.

Essigsäure—Wasser[1]).

Nr.	$\frac{1}{\gamma}$	x_1	$\frac{1}{\gamma_{12}}$	x_3	$\frac{1}{\gamma_{12}}$	x_4	$\frac{1}{\gamma_{12}}$	$x_{1/2}$	$\frac{1}{\gamma_{12}}$
1	0.03338	0.01556	0.214	0.0452	0.0923	0.0594	0.0760		
2	0.03182	0.04810	0.155	0.1316	0.0763	0.1683	0.0653		
3	0.02925	0.1162	0.1062	0.2830	0.0595	0.3447	0.0523		
4	0.02700	0.1711	0.0906	0.3755	0.0551	0.4410	0.0486		
5	0.02535	0.2660	0.0807	0.5210	0.0506			0.1534	0.1160
6	0.02308	0.4118	0.0669	0.6775	0.0403			0.2595	0.0902
7	0.02174	0.5450	0.0637	0.7825	0.0396			0.3755	0.0811
8	0.01903	0.7290	0.0600	0.890	0.0353			0.5745	0.0708
9	0.01604	0.8505	0.0566	0.945	0.0297			0.7405	0.0640

[1]) Nach Whatmough, loc. cit.

Tabelle 106.
Propionsäure.

$t = 25^\circ$ $\frac{1}{\gamma_1} = 0.03843$ $\frac{1}{\gamma_2} = 0.01368$

Nr.	$\frac{1}{\gamma}$	x_1	$\frac{1}{\gamma_{12}}$	x_2	$\frac{1}{\gamma_{12}}$	x_3	$\frac{1}{\gamma_{12}}$	x_4	$\frac{1}{\gamma_{12}}$
1	0.01529	0.002423	0.703	0.00484	0.357	0.00723	0.246	0.00962	0.196
2	0.01651	0.004725	0.626	0.00941	0.332	0.01404	0.230	0.01866	0.180
3	0.02010	0.01487	0.451	0.02930	0.252	0.04325	0.181	0.0569	0.146
4	0.02245	0.02581	0.373	0.0478	0.208	0.0736	0.154	0.0958	0.126
5	0.02707	0.0630	0.252	0.1189	0.155	0.1682	0.118	0.2130	0.101
6	0.03110	0.1945	0.1324	0.3322	0.093	0.4195	0.081	0.491	0.073
7	0.03318	0.4082	0.0902	0.5785	0.073	0.6725	0.065	0.7230	0.060

Tabelle 107.
Monochloressigsäure—Wasser.

$t = 25^\circ$ $\frac{1}{\gamma_1} = 0.02287$ $\frac{1}{\gamma_2} = 0.01368$

Nr.	$\frac{1}{\gamma}$	x_1	$\frac{1}{\gamma_{12}}$	x_2	$\frac{1}{\gamma_{12}}$
1	0.01482	0.00656	0.178	0.01304	0.116
2	0.01612	0.01864	0.160	0.03080	0.111
3	0.01673	0.02081	0.176	0.04075	0.104
4	0.01958	0.08020	0.106	0.1483	0.0724
5	0.02066	0.1599	0.0772	0.2755	0.0587
6	0.02107	0.2224	0.0674	0.3635	0.0540
7	0.02184	0.3301	0.0596	0.4960	0.0546

Man erkennt, dass für Ameisensäure γ_{12} am wenigsten variiert, wenn Wasser als $(H_2O)_3$ angenommen ist. Für die höhern Säuren, Essigsäure, Propionsäure, ja sogar für Monochloressigsäure, die doch schon erheblich elektrolytisch dissociiert ist, liegen die Verhältnisse qualitativ ebenso. Volle Konstanz von γ_{12} liegt nirgends vor und ist auch, wie schon gesagt wurde, gar nicht zu erwarten.

Speziell für Essigsäure ist noch die Berechnung für die Formeln Wasser $= H_2O$, Essigsäure $= (CH_3COOH)_2$ durchgeführt worden (Kolumne für $x_{1/2}$). Die zweifellose Falschheit dieser Voraussetzung[1]) gibt sich in der Veränderlichkeit von γ_{12} deutlich zu erkennen.

Man erkennt übrigens, dass der Gang von γ_{12} immer geringer wird, je näher der zweite Stoff dem Wasser steht. Um dem wohl nicht sehr schwerwiegenden Einwande zu begegnen, dass die Vernachlässigung der elektrolytischen Dissociation die Verhältnisse erheblich entstelle,

[1]) Vgl. aus der Literatur die Gefriermessungen von Abegg, Diese Zeitschr. **15**, 209 (1894) und Jones und Murray, Boltzmann-Festschr. 1904, 104.

wurden noch aus J. Traubes[1]) Zahlen folgende Beispiele berechnet. Besonders der Äthylalkohol zeigt sehr deutlich das erwartete Verhalten[2]).

Tabelle 108.

Methylalkohol—Wasser.

$\frac{1}{\gamma_1} = 0{\cdot}04301 \qquad \frac{1}{\gamma_2} = 0{\cdot}01420$

Nr.	$\frac{1}{\gamma}$	x_1	$\frac{1}{\gamma_{12}}$	x_2	$\frac{1}{\gamma_{12}}$
1	0·01614	0·03267	0·0908	0·0910	0·0487
2	0·01740	0·05325	0·0895	0·1443	0·0491
3	0·01849	0·07310	0·0892	0·1911	0·0492
4	0·01970	0·1012	0·0852	0·2522	0·0477
5	0·02340	0·1837	0·0832	0·4025	0·0471
6	0·02587	0·2522	0·0803	0·5030	0·0466
7	0·02760	0·3100	0·0780	0·5740	0·0443
8	0·03172	0·4732	0·0765	0·7300	0·0392

Tabelle 109.

Äthylalkohol—Wasser.

$\frac{1}{\gamma_1} = 0{\cdot}04365 \qquad \frac{1}{\gamma_2} = 0{\cdot}01421$

Nr.	$\frac{1}{\gamma}$	x_1	$\frac{1}{\gamma_{12}}$	x_2	$\frac{1}{\gamma_{12}}$
1	0·01548	0·00776	0·1922	0·02290	0·0845
2	0·01807	0·02294	0·2018	0·06575	0·0915
3	0·02002	0·03764	0·1929	0·1050	0·0867
4	0·02167	0·05660	0·1665	0·1525	0·0808
5	0·02394	0·07255	0·1700	0·1890	0·0848
6	0·02924	0·1354	0·1516	0·3194	0·0835
7	0·03215	0·1903	0·1410	0·4130	0·0835
8	0·03367	0·2383	0·1264	0·4840	0·0788

In allen diesen Fällen lässt sich also deutlich erkennen, dass die Formel 13) besser erfüllt wird, wenn man das Wasser als polymeren Stoff annimmt. Die genaue Feststellung der quantitativen Verhältnisse gestattet die Formel nicht, wohl aber kann sie Association und gegenseitige „Wechselwirkung", die zum Teil eine Verminderung der Association bewirken muss, qualitativ zum Ausdruck bringen. Man kann sich vorstellen, dass jene Verminderung der Association mit der „Wechselwirkungsfähigkeit" ansteigen wird, und damit befindet man sich vor

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **31,** 177 (1885).

[2]) Methylalkohol scheint besser mit der Annahme $(H_2O)_2$ zu stimmen, man würde daraus schliessen, dass er stärker depolymerisierend wirkt als andere Stoffe, oder selbst stärker komplex ist.

jenem Ideenkreise, dessen wesentlicher Inhalt in den Satz zusammengefasst worden ist, dass ein Stoff um so stärker dissociiert, je stärker er selbst associiert ist[1]), und der durch viele Studien besonders der letzten Zeit zu einer gewissen Bedeutung gelangt ist.

Die Tabellen zeigen, dass die Formel $(H_2O)_3$ oder $(H_2O)_4$ des Wassers im Gemische sehr viel wahrscheinlicher ist, als H_2O; für reines Wasser also erst recht. Hiermit steht in sehr guter Übereinstimmung der Befund von Ramsay und Shields[2]), die aus dem Eötvösschen Koeffizienten das Komplexverhältnis ca. 3·5 berechneten. Ferner schliesst Nernst[3]) nach Vernons Vorgange aus dem Siedepunkte des Wassers auf die Formel $(H_2O)_4$. Diese Formel kann man als einen Mittelwert ansehen und das Wasser als ein Gemisch betrachten, in dem sowohl höhere wie niedere Komplexe vorkommen.

Zum Schlusse dieser Berechnung wollen wir noch eine Anwendung der Formel 12) machen.

Wenn x sehr klein wird, so kann man schreiben:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\gamma_2} + \frac{1}{\gamma_{12}} x \tag{16}$$

oder:

$$x = \frac{\frac{1}{\gamma} - \frac{1}{\gamma_2}}{\frac{1}{\gamma_{12}}}, \tag{17}$$

und da in diesem Falle, wenn x etwa falsch angenommen sein sollte, der richtige Wert dem angenommenen proportional sein muss, so ergibt sich allgemein für solche Fälle:

$$x = \text{konst.}\ \frac{\gamma_2 - \gamma}{\gamma}. \tag{18}$$

Man kann diese Folgerung an den von Forch[4]) für hohe Verdünnungen gemessenen Werten hoher Fettsäuren prüfen. Die dort angegebenen Konzentrationen sind in Molen/Liter ausgedrückt, da sie sehr klein sind, so dürfen sie dem Molenbruch proportional angenommen und an dessen Stelle in die Rechnung eingeführt werden. Für Nonylsäure ergibt sich (bei 18°), wenn für Wasser $\gamma_2 = 74·32$ gesetzt wird, und m die Konzentration bedeutet, die Konstante A nach (18) folgendermassen.

---

[1]) Vgl. z. B. Jones und Murray, Boltzmann-Festschrift 1904, 104.

[2]) Loc. cit. Bei höherer Temperatur muss das Wasser im Gemische „normaler" werden.

[3]) Theoretische Chemie.

[4]) Wied. Ann. **68**, 801 (1889).

Tabelle 110.
Nonylsäure.

m	γ	$\frac{1}{\gamma}$	$\frac{1}{\gamma}-\frac{1}{\gamma_2}$	$A=\frac{\frac{1}{\gamma}-\frac{1}{\gamma_2}}{m}$	$1-\alpha$	$\frac{A}{1-\alpha}$
0·000791	39·57	0·02527	0·01181	14·9	0·872	17·1
0·000593	43·88	0·02279	0·00933	15·7	0·853	18·4
0·000370	55·11	0·01814	0·00468	12·7	0·819	15·5
0·000297	59·48	0·01681	0·00335	11·3	0·800	14·1
0·000158	69·43	0·01440	0·00094	6·0	0·740	8·1
0·000074	73·05	0·01369	0·00023	3·2	0·634	5·0
0·000040	73·89	0·01353	0·00007			
0·0000185	74·23	0·01347	0·00001			

Die theoretische verlangte Konstanz besteht nicht[1]). Dieser scheinbare Widerspruch lässt sich vielleicht lösen, wenn man bedenkt, dass bei Stoffen, die einen so grossen Kapillareffekt haben wie Nonylsäure, die Konzentration der Oberflächenschicht möglicherweise stark von der Durchschnittskonzentration der Lösung abweicht. Hält man an der Richtigkeit der Formel (13), resp. (18) fest, so eröffnet sich hier eine Möglichkeit zur Bestimmung jener thermodynamisch bereits formulierten Konzentrationsverschiebungen.

Aus der Brauchbarkeit der Formel (13) ergibt sich weiter, dass die van der Waalsschen Grössen a_x für Gemische durch die Formel (12) darstellbar sein werden.

Man könnte ferner auf Grund der früher erwähnten Formeln die kritischen Temperaturen und Drucke von Gemischen berechnen oder aus den der Lösungen nach der analogen Formel für b die Abhängigkeit der Molarvolumina von der Zusammensetzung, denn die einfache Mischungsformel reicht fast niemals aus. Dass die Mischungsregel für ϑ in der von Pawlewski[2]) angewandten Form nicht immer zutrifft, ist wohl ziemlich sicher bewiesen[3]).

8. Kompressibilität und Konstitution.

Wir wollen nun noch versuchen, die Konstitution unserer Objekte in etwas anderer Weise zu bestimmen.

---

[1]) Die Berücksichtigung der elektrolytischen Dissociation bringt A auch nicht zur vollen Konstanz. Nehmen wir die Dissociationskonstante zu $1{\cdot}5.10^{-5}$ an, so wird der Dissociationsgrad α, und für A tritt ein $\frac{A}{1-\alpha}$.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **15,** 460 (1882).

[3]) Vgl. Centnerszwer, Diese Zeitschr. **46,** 427 (1904) und die dort angegebene Literatur.

Die Gleichung von van der Waals:

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT \tag{19}$$

gibt:
$$\frac{dv}{dp}=-\frac{v^2(v-b)}{a-2v(RT+pb)+3pv^2} \tag{20}$$

mithin den Kompressibilitäskoeffizienten:

$$\beta=\frac{1}{v}\cdot\frac{dv}{dp}=-\frac{v(v-b)}{a-2v(RT+pb)+3pv^2} \tag{21}$$

oder:
$$\frac{(v-b)}{\beta}=-\frac{a}{v}+2(RT+pb)-3pv. \tag{22}$$

Für 25° ist, wenn wir in Atmosphären und Kubikzentimeter rechnen:

$$RT=24500, \tag{23}$$

so dass für kleines p in erster Annäherung $2pb$ und $3pv$ vernachlässigt werden dürfen. Es wird also:

$$\frac{v}{\beta}+\frac{a}{v}=49000+\frac{b}{\beta}=s \tag{24}$$

$$v=\frac{1}{2}\left(s\beta\pm\sqrt{-4a\beta+(s\beta)^2}\right)\cdot \tag{25}$$

Damit erhält man das Molarvolumen, dessen Verhältnis zum angenommenen Molarvolumen den Polymerisationsgrad ergibt.

Normale Stoffe[1]). Benzol ergibt nach den Formeln 24 und 25 ($t=25^0$), $\beta=95{\cdot}7\,.\,10^{-6}$, $a=18{\cdot}71\,.\,10^6$, $b=120{\cdot}3$,

$$s=49000+\frac{120.3}{95{\cdot}7\,.\,10^{-6}}=1{\cdot}306\,.\,10^6,$$

$$v=\frac{1}{2}(125{\cdot}0-91{\cdot}8)=108{\cdot}4,$$

da von den beiden Wurzeln nur die positive in Betracht kommen kann. Das wahre Molarvolumen ist:

$$v^1=78\,.\,0{\cdot}87=90.$$

Äther hat bei 25°:

$$\beta=202\,.\,10^{-6},\qquad a=17{\cdot}44\,.\,10^6,\qquad b=134{\cdot}7\,^{2)},$$

$$s=49000+\frac{134{\cdot}7}{202\,.\,10^{-6}}=0{\cdot}715\,.\,10^6,$$

---

[1]) β interpoliert nach Röntgen und Pagliani und Palazzo. a und b berechnet von Guye und Friderich, loc. cit. nach Young, Ramsay und Young u. a.

[2]) Im Original von Guye und Friderich steht versehentlich 34·7.

$$v = \frac{1}{2}(144 \cdot 5 \pm \sqrt{(-1 \cdot 411 + 2 \cdot 085) . 10^4} = 113 \cdot 5 .$$

Der wahre Wert ist: $v^1 = 104$.

Es ist nun unter Umständen vielleicht richtiger, die ganze Abnormität eines Stoffes, soweit eine solche überhaupt vorhanden ist, nicht auf ϑ und π zu verteilen, wie das oben geschehen ist, sondern nur in einer dieser beiden Eigenschaften zum Ausdruck zu bringen. Wir wollen als solche π wählen und die Rechnung für Wasser und Essigsäure durchführen, da deren wahre kritische Temperaturen bekannt sind.

Man erhält, wenn wieder CCl_4 als Normal dient:

Tabelle 111.

	ϑ_0	t_1	τ	t_2	γ_1	γ_2	π'
Wasser	637	40	0·492	0·5	71·33	27·54	116
„	637	60	0·523	18·0	67·38	25·59	118
,	637	80	0·555	35·2	63·82	23·68	121

Tabelle 112.

	ϑ_0	t_1	τ	t_2	γ_1	γ_2	π'
Essigsäure	594·6	20	0·493	1	25·24	27·39	41·5
„	594·6	40	0·526	19	23·38	25·42	41·3
„	594·6	60	0·560	38	21·52	23·33	41·5

Man kann demnach den scheinbaren kritischen Druck bei 25° für Wasser zu 115, für Essigsäure zu 41·4 annehmen und erhält:

Tabelle 113.

	ϑ_0	π	a	b	$\frac{a}{v^2}$
Wasser	637	115	$10 \cdot 07 . 10^6$	56·9	$31 \cdot 0 . 10^3$
Essigsäure	594·6	41·4	$24 \cdot 22 . 10^6$	147·2	$6 \cdot 35 . 10^3$

Es muss hier alles abnorme Verhalten in π, a, b, $\frac{a}{v^2}$, nicht aber in ϑ ausgedrückt sein. Will man zwei Stoffe untereinander hinsichtlich ihres Verhaltens bei übereinstimmenden Zuständen vergleichen, so wird sich mit Hilfe der scheinbaren kritischen Temperatur ein besserer Anschluss der Beobachtung an die Theorie ergeben, als unter Benutzung der wahren, dagegen dürfte ein Aufschluss über die Konstitution eines Stoffes bei einer bestimmten Celsiustemperatur richtiger gefunden werden, wenn man, wie hier, die wahre kritische Temperatur benutzt, um in dem aus dieser berechneten kritischen Drucke und den daraus weiter abgeleiteten Grössen alle etwaige Abnormität zusammenzufassen und

dann diese Grössen mit den an andern Stoffen beobachteten Werten derselben Eigenschaften zu vergleichen. Dies ist bekanntlich das bisher übliche Verfahren, wie es besonders Ramsay und Shields benutzt haben.

Nun wenden wir diesen Grundsatz auf unsere Formel für die Kompressibilität an. Für die substituierten Essigsäuren müssen allerdings die früher berechneten π benutzt werden, weil die wahren kritischen Temperaturen unbekannt sind, aber gerade für sie darf man auf nur geringe Verschiedenheit der wahren und scheinbaren kritischen Temperatur schliessen.

Trichloressigsäure:

$$\beta = 59 \,.\, 10^{-6}, \qquad a = 23{\cdot}1 \,.\, 10^6, \qquad b = 124{\cdot}8,$$

$$s = 49000 + \frac{124{\cdot}8}{59} \,.\, 10^6 = 2{\cdot}17 \,.\, 10^6,$$

$$v = \frac{1}{2}\left(128 + \sqrt{-5450 + 16400}\right) = 116,$$

das wahre Molarvolumen für CCl_3COOH ist:

$$v^1 = 163{\cdot}4 \,.\, 0{\cdot}601 = 98{\cdot}2\,.$$

Dichloressigsäure:

$$\beta = 59{\cdot}3 \,.\, 10^{-6}, \qquad a = 21{\cdot}6 \,.\, 10^6, \qquad b = 119{\cdot}1,$$

$$s = 49000 + \frac{119{\cdot}1}{59{\cdot}3} \,.\, 10^6 = 2{\cdot}07 \,.\, 10^6,$$

$$v = \frac{1}{2}\left(122{\cdot}4 + \sqrt{-5110 + 15000}\right) = 111,$$

$$v^1 = 128{\cdot}9 \,.\, 0{\cdot}644 = 83{\cdot}0.$$

Monochloressigsäure:

$$\beta = 47 \,.\, 10^{-6}, \qquad a = 17{\cdot}8 \,.\, 10^6, \qquad b = 99{\cdot}0,$$

$$s = 49000 + \frac{99{\cdot}0}{47} \,.\, 10^6 = 2{\cdot}22 \,.\, 10^6,$$

$$v = \frac{1}{2}\left(104{\cdot}3 + \sqrt{-3347 + 10890}\right) = 95,$$

$$v^1 = 94{\cdot}5 \,.\, 0{\cdot}721 = 68{\cdot}2.$$

Essigsäure:

$$\beta = 98 \,.\, 10^{-6}, \qquad a = 24{\cdot}22 \,.\, 10^6, \qquad b = 147{\cdot}2,$$

$$s = 49000 + \frac{147{\cdot}2}{98} \,.\, 10^6 = 1{\cdot}55 \,.\, 10^6,$$

$$v = \frac{1}{2}\left(152{\cdot}0 + \sqrt{-9510 + 23100}\right) = 134,$$

$$v^1 = 58{\cdot}3\,.$$

Wasser:

$$\beta = 47{\cdot}0 \,.\, 10^{-6}, \qquad a = 10{\cdot}07 \,.\, 10^{6}, \qquad b = 56{\cdot}9,$$

$$s = 49000 + \frac{56{\cdot}9}{47{\cdot}0} \,.\, 10^{6} = 1{\cdot}260 \,.\, 10^{6},$$

$$v = \frac{1}{2}\left(59{\cdot}2 + \sqrt{-1892 + 3508}\right) = 49{\cdot}7,$$

$$v^{1} = 18{\cdot}0 \,.$$

Es ist also:

Tabelle 114.

	$\frac{v}{v'}$
$C_4H_{10}O$	1·09
C_6H_6	1·2
CCl_3COOH	1·2
CCl_2HCOOH	1·2
$CH_2.ClCOOH$	1·4
CH_3COOH	2·3
H_2O	2·7

Für die Normalstoffe sind, wie man sieht, noch Unsicherheiten von 10—20% vorhanden, für die andern vielleicht noch grössere. Die drei Chloressigsäuren scheinen nahezu normal zu sein, aber die Werte sind wenig genau. Essigsäure und Wasser dagegen sind jedenfalls hochgradig polymerisiert.

9. Binnendruckänderung bei der Bildung einer Lösung.

Wenn man mit Tammann[1]) annimmt, dass äusserer Druck und Änderung des Binnendrucks in ihrer Wirkung auf Eigenschaften der Lösung übereinstimmen, so hat man zwischen der durch Bildung der Lösung verursachten Volumenänderung, also der Differenz zwischen spezifischem Volumen der Lösung (v) und Summe v_0 der Volumina der Komponenten, multipliziert mit den relativen Gehalten, die Beziehung:

$$\frac{dv}{v} = d\,ln\,v = \beta . dp, \tag{26}$$

und setzt man, wie oben erwähnt:

$$\beta = \beta_0 - \sigma p, \tag{27}$$

so wird:

$$ln\frac{v_0}{v} = \beta_0 p - \frac{\sigma}{2}p^2. \tag{28}$$

Daraus ergibt sich p, und da dies gleich der Binnendruckänderung des Gemisches sein soll, welche mit der Kontraktion verbunden ist, so wird

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 676 (1893).

diese, mit B bezeichnet:

$$B = \frac{1}{\sigma}\left(\beta_0 \pm \sqrt{-2\sigma \ln \frac{v_0}{v} + \beta_0^2}\right). \tag{29}$$

Wir werden von dieser Formel keinen Gebrauch machen, sondern abgekürzt rechnen:

$$B' = \frac{\ln \frac{v_0}{v}}{\beta_0} = \frac{2{\cdot}30 \log \frac{v_0}{v}}{\beta_0}, \tag{30}$$

der so erhaltene Näherungswert B' führt durch Einsetzen in:

$$B = \frac{2{\cdot}30}{\beta_0 - \frac{\sigma}{2}B'} \cdot \log \frac{v_0}{v} \tag{31}$$

zu völlig genügenden Resultaten. Eventuell kann man die Annäherungsrechnung wiederholen.

So erhalten wir aus den im experimentellen Teile verzeichneten Bestimmungen, wenn wieder n die Molzahl der Säure pro kg Lösung bezeichnet, folgende Binnendruckänderungen.

Tabelle 115.

Trichloressigsäure-Wasser.

$\beta_0 . 10^6$	n	v	v_0	$\log \frac{v_0}{v}$	B	B'
46·6	0·1956	0·98697	0·99008	0·00137	69·0	67·5
46·6	0·2333	0·98417	0·98760	0·00151	76·4	74·7
46·4	0·5237	0·96109	0·96852	0·00334	175	165
45·5	0·9526	0·92803	0·94039	0·00575	328	291
45·9	2·458	0·82090	0·84154	0·01078	720	540
51·1	4·355	0·70088	0·71702	0·00988	540	445
54·9	5·315	0·64564	0·6538	0·0054	250	226
57·6	5·826	0·61713	0·6203	0·0022	90	88

Tabelle 116.

Dichloressigsäure-Wasser.

$\beta_0 . 10^6$	n	v	v_0	$\log \frac{v_0}{v}$	B	B'
46·4	0·5118	0·97579	0·97917	0·00150	76·1	74·3
46·0	1·011	0·94748	0·9563	0·0040	214	200
46·0	1·031	0·94656	0·9553	0·0040	214	200
43·7	3·717	0·81329	0·8310	0·0096	590	505
47·1	5·307	0·74142	0·7575	0·0093	520	453
58·0	7·633	0·64826	0·6498	0·0020	40	50

Die vorstehenden Änderungen B der Binnendrucke sind, soweit sie grössere Beträge als 300 Atmosphären annehmen, naturgemäss ziemlich unsicher, weil einmal unsere Formel für die Abnahme der Kompressibilität mit dem Drucke nur unterhalb 300 Atmosphären geprüft ist, anderseits aber der Ausdruck dieser Veränderlichkeit, die Grösse σ, für

$\beta_0 . 10^6$	n	v	v_0	$\log \frac{v_0}{v}$	B	B'

Tabelle 117.

Monochloressigsäure-Wasser.

$\beta_0 . 10^6$	n	v	v_0	$\log \frac{v_0}{v}$	B	B'
46·5	0·3544	0·99074	0·99326	0·00110	55·5	54·5
46·4	0·8149	0·97573	0·98070	0·00221	114	109
46·2	1·069	0·96716	0·9739	0·0030	159	149
44·9	3·339	0 89562	0·9118	0·0078	475	400
42·5	5·289	0·83741	0·8592	0·0112	(920)	605
44·0	6·352	0·80765	0·8303	0·0120	(860)	627
44·7	7·633	0·77098	0·7953	0·0135	(1080)	694
45·3	9·251	0·73035	0·7512	0·0113	750	574
45·8	10·10	0·71908	0·7280	0·0051	280	256

Tabelle 118.

Essigsäure-Wasser.

$\beta_0 . 10^6$	n	v	v_0	$\log \frac{v_0}{v}$	B	B'
46·4	0·9893	0·99223	0·99928	0·00304	159	151
46·0	1·830	0·98758	0·9984	0·0047	256	235
45·6	3·207	0·97768	0·9947	0·0075	443	378
45·6	6·911	0·95566	0·9850	0·0131	(800)	660
48·8	8·636	0·94823	0·9806	0·0146	(880)	688
55·5	10·87	0·93910	0·9742	0·0160	(940)	664
70·5	13·84	0·93998	0·9673	0·0125	(541)	407
82·0	15·22	0·94555	0·9636	0·0082	270	230
85·5	15·58	0·95158	0·9627	0·0050	174	134

genaue Berechnungen mit einer bedeutend grössern Genauigkeit festgestellt sein müsste, als unsern Versuchen innewohnt. Die Unsicherheit der oberhalb $B = 300$ liegenden Zahlen kann wohl einige Prozente betragen, die sehr hohen Werte bei CH_3COOH und $CH_2ClCOOH$ sind vermutlich um mehr als 10 % unsicher.

Für die niedern Werte $B > 300$ zeigt sich B bei gleichem n am grössten bei Trichloressigsäure, dann folgt Dichloressigsäure, dann die beiden andern mit kaum feststellbarem Unterschied, doch so, dass die Monosäure den kleinsten Effekt zu haben scheint. Der Verlauf der ganzen Kurve ist zwar wegen der schon berührten Unzuverlässigkeit der sehr hohen B-Werte nicht genau festzulegen, wohl aber mit nur ziemlich kleiner Unsicherheit diejenige Konzentration, welche dem maximalen Werte von B entspricht. Man findet hierfür:

Tabelle 119.

Trichloressigsäure	ca. 50 % Säure
Dichloressigsäure	„ 53 „ „
Monochloressigsäure	„ 75 „ „
Essigsäure	„ 60 „ „

Diesen Zahlen entsprechen, in der gleichen Reihenfolge, die Molarverhältnisse Wasser: Säure = 9·1, 6·3, 1.8, 2·2, mithin scheint das Maxi-

mum von B einem einfachen stöchiometrischen Verhältnisse nicht zu entsprechen. Speziell für Essigsäure ist zu beachten, dass das Mischungsverhältnis nicht mit dem zusammenfällt, für welches Dichte und Viskosität Maximalwerte passieren (80 % Säure).

Im Anfange der Kurven kann man durch Interpolation finden, dass bei gleichem n die Werte von B sich etwa wie folgt ordnen:

Tabelle 120.

$n =$	0·1	0·2	0·3
Essigsäure	17·5	34·5	51·5
Monochloressigsäure	14·5	29	45
Dichloressigsäure	30·0	60	88
Trichloressigsäure	34·0	66	100

Die schon erwähnte auffällige Erscheinung, dass vermutlich die Monochloressigsäurelösung bei niedern Konzentrationen eine kleinere Binnendruckänderung erleidet als die der Essigsäure, tritt hier deutlich hervor. Wir werden noch einmal auf sie zu sprechen kommen.

10. Die Dissociation der Trichloressigsäure.

Die Grösse der Binnendruckänderung bei der Bildung einer Lösung ist bereits in Beziehung zur Theorie der Elektrolytlösungen gebracht worden, zuerst wohl von Ostwald[1]). H. Euler[2]) stellte einen ungefähren Parallelismus zwischen der Volumenkontraktion, die der Binnendruckänderung in verdünnten Lösungen proportional ist, und dem Aussalzungseffekte auf Zusatzstoffe fest; v. Steinwehr[3]) korrigierte den Dissociationsgrad α um einen Betrag $\frac{\Delta\alpha}{\Delta p}(p_1 - p_2)$, indem er die Grösse dieser Korrektur aus dem Unterschiede der Leitfähigkeits- und der Inversionsresultate berechnete.

Die Proportionalität zwischen Volumenkontraktion und Binnendruckänderung wird stattfinden, solange der Koeffizient σ (Gleichung 27) ohne Bedeutung ist, und solange für β_0 der Wert des Wassers benutzt werden darf. Man wird also, sobald diese Voraussetzungen nicht mehr gelten, von der Volumenkontraktion auf die Binnendruckänderung B selbst übergehen müssen. Dies gestatten unsere Messungen, die wir nunmehr in dieser Richtung verwerten wollen, jedoch in etwas anderer Weise als v. Steinwehr.

---

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 282 (1888).
[2]) Diese Zeitschr. **31**, 368 (1899).
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 685 (1901).

Um die Grösse der Binnendruckänderung B in Beziehung zu den Anomalien der Dissociation zu setzen, stellen wir folgende Formel auf:

$$k = k_0 + \zeta . B = k_0 \left(1 + \frac{\zeta}{k_0} . B\right), \qquad (32)$$

in der k_0 diejenige Dissociationskonstante bedeutet, die sich bei voller Gültigkeit des Ostwaldschen Gesetzes ergeben würde. k bedeutet die aus richtigen Dissociationsgraden ohne Berücksichtigung der Grösse B gefundene „Konstante", die also im Unterschied von k_0 noch eine Konzentrationsfunktion ist, ζ ist eine Konstante. Wir suchen k_0 mit Hilfe sehr verdünnter Lösungen zu ermitteln, für die $k_0 = k$, und berechnen für etwas höher konzentrierte ζ mit Hilfe von B, das ja bekannt ist. Wir nehmen an, dass die Leitfähigkeit in beiden Fällen die Dissociation richtig anzeigt, und führen die Rechnung für Trichloressigsäure durch.

Nach frühern Resultaten[1]) ist bei 18° für C Mole pro Liter, wenn wir $k_0 = 0{\cdot}300$ setzen:

Tabelle 121.

C	k	B	ζ
0·01331	0·680	42	0·009
0·06655	0·527	22	0·010
0·03328	0·427	11·5	0·012
0·01664	0·365	6·0	0·011
0·00832	0·322	3·0	0·008

Danach kann man schreiben:

$$k = 0{\cdot}300 + 0{\cdot}010\, B = 0{\cdot}300\, (1 + 0{\cdot}033 . B). \qquad (33)$$

Um nun zu höhern Konzentrationen übergehen zu können, brauchen wir anderes Zahlenmaterial. Hierfür kann zunächst die folgende Tabelle nach Hallwachs[2]) dienen, die für 12·5° gilt. $\varLambda_0$ ist, da Hallwachs $\varLambda$ in Siemenseinheiten ausdrückt, berechnet aus:

$$\varLambda_0 = 343 . (1 - 0{\cdot}0149 . 5{\cdot}5) \cdot \frac{1}{1{\cdot}063} = 296,$$

weil Wood[3]) gezeigt hat, dass der Temperaturkoeffizient 0·0149 von 25 bis 0° brauchbar ist.

v bedeutet Liter pro Mol.

---

[1]) Diese Zeitschr. **49**, 563 (1904). Dort wurde $\varLambda_0 = 342$ gesetzt, es scheint aber 343 besser zu sein. Nebenbei beachte man, dass, wie die Tabelle zeigt, die Grösse B weit höhere Werte hat, als der osmotische Druck der Lösungen. Dasselbe ergeben die Berechnungen Tammanns.

[2]) Wied. Ann. **68**, 1 (1898). Hallwachs setzt $\varLambda_0 = 292$.

[3]) Diese Zeitschr. **18**, 521 (1895).



Tabelle 122.

v	Λ	α'	k'	B	k	α
62·96	277·4	0·93	—	—	—	—
31·49	272·3	0·920	0·34	12	0·42	0·93
15·73	266·1	0·900	0·530	22	0·52	0·89
3·930	236·9	0·801	0·819	77	1·07	0·83
1·968	207·4	0·701	0·837	148	1·76	0·81
0·9814	158·6	0·535	0·630	266	(2·95)	(0·78)

Mit k' ist hier die ohne jede Korrektur aus $\alpha' = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ berechnete Konstante bezeichnet. Für B ist angenommen, dass seine Temperaturveränderlichkeit in erster Annäherung vernachlässigt werden darf[1]). α ist aus k berechnet.

Wenn die Formel 32) wirklich die Tatsachen wiedergibt, was allerdings in Anbetracht der Empfindlichkeit von k (und α) gegen kleine Fehler von ζ und B besonders bei hohen Konzentrationen ($v = 1$) nicht zweifellos erscheint, so wird durch die Druckwirkung eine ganz erhebliche Steigerung des Zerfalls bewirkt. Für 0·5-norm. Lösung ist $\alpha = 0{\cdot}81$, während die Leitfähigkeit ohne jede Korrektion $\alpha' = 0{\cdot}70$ ergibt. Es kann aber Übereinstimmung auch nicht erwartet werden. Denn die Beweglichkeit wird in höhern Konzentrationen wahrscheinlich um einige Prozente verkleinert werden, und so werden zwei Folgen der Konzentrationssteigerung einander entgegenwirken.

Die nach Formel 32) berechneten Dissociationsgrade α sind höher als die aus den unkorrigierten Leitfähigkeiten gefundenen. Es fragt sich nun, welche Leitfähigkeit man finden würde, wenn keine Druckveränderung stattfände. Man muss hier, wie das schon Tammann getan hat, die Beeinflussung der Beweglichkeit von der des Dissociationsgrades trennen. Nun haben Bogojawlensky und Tammann[2]) gefunden, dass Drucksteigerung die Leitfähigkeit erhöht, wenn also jene Binnendruckzunahme nicht einträte, so würde man eine kleinere Leitfähigkeit finden, als tatsächlich nach dem gewöhnlichen Verfahren beobachtet wird. Ist nun danach mit der Binnendruckzunahme eine Erhöhung der Leitfähigkeit verbunden, so wächst anderseits auch der Dissociationsgrad, und zwar, wie aus dem Vergleich mit den Resultaten

[1]) Inwieweit diese Annahme zulässig ist, lässt sich aus der Untersuchung von Landesen (Abhandl. der Naturforsch. Gesellsch. zu Dorpat, Heft 14, 1904) über die Wärmeausdehnung wässeriger Lösungen ersehen. Vgl. auch Tammanns Untersuchungen (loc. cit.).

[2]) Diese Zeitschr. **27**, 457 (1898).

von Tammann und Bogojawlensky hervorgeht, wenigstens in höhern Konzentrationen stärker als jene. Es muss also die Druckerhöhung eine Beweglichkeitsabnahme bewirken.

Dieser Schluss steht qualitativ in Übereinstimmung mit den Ergebnissen Abeggs[1]), der aus Diffusionsversuchen eine Abnahme der Beweglichkeit in höhern Konzentrationen berechnete. Dieselbe Bestätigung findet sich an mancher andern Stelle[2]) bei der Untersuchung der Leitfähigkeitsbeeinflussung durch Zusätze.

Es wurde nun weiter die Leitfähigkeit höher konzentrierter Lösungen der Trichloressigsäure bei 0° bestimmt. Dies geschah mittels eines Arrheniusschen Gefässes von grosser Kapazität (ca. 1), das sich bequem in einen Weinholdschen Becher einsetzen liess. Dieser, mit Eis und etwas Wasser gefüllt, hielt die Temperatur lange auf weniger als 0·1° genau konstant. Um alle Korrektionen für das Volumen zu vermeiden, wurde jede der im Gefäss in der üblichen Weise durch allmähliche Verdünnung hergestellten Lösungen alkalimetrisch titriert, und zwar in bestimmten Gewichtsmengen, nicht in gemessenem Volumen. Zur Reduktion der so in Molen pro kg Lösung gefundenen Konzentrationen auf Mole pro Liter dienten die Angaben von Charpy[3]) über das spezifische Gewicht bei 0°.

Es sei:

n = Mol Säure pro kg Lösung,
C = Mol Säure pro Liter bei 0°,
d = spezifisches Gewicht bei 0°,
$\varkappa$ = spezifische Leitfähigkeit bei 0°
$\Lambda = \frac{\varkappa}{C.1000}$ = äquivalente Leitfähigkeit bei 0° } in rez. Ohm.

Dann lauten die Resultate:

Tabelle 123.

n	d	C	$\varkappa$	Λ	α'	k'
2·488	1·243	3·091	0·1409	45·56	0·1908	0·140
1·362	1·126	1·532	0·1586	103·5	0·433	0·507
0·7240	1·064	0·7705	0·1165	151·2	0·632	0·840
0·3748	1·032	0·3868	0·07066	182·7	0·764	0·957
0·1950	1·016	0·1981	0·04011	202·5	0·847	0·930
0·1064	1·009	0·1073	0·02279	212·4	0·890	0·77
0·05964	1·005	0·05993	0·01316	219·7	0·919	0·66

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 248 (1893).

[2]) Es sei hier bez. der Literatur auf Rudorf, Diese Zeitschr. **43**, 257 (1903) verwiesen.

[3]) Ann. Chim. Phys. (6) **29**, 1 (1893).

In den letzten Kolumnen sind unter α' und k' die in gewöhnlicher Weise berechneten Grössen für Dissociationsgrad und -konstante angeführt. Λ_0 wurde nach Wood zu $224{\cdot}7 . 1{\cdot}063 = 239$ angenommen.

Die Dissociationsgrade α' stimmen zu den von Hallwachs gefundenen (Tab. 122).

Die Formel (32) gibt, wenn wieder (nach Woods Zahlen) $k_0 = 0{\cdot}300$ gesetzt wird:

Tabelle 124.

C	B	k	α
0·7705	208	2·38	0·79
0·3868	113	1·43	0·84
0·1981	64	0·94	0·85
0·1073	35	0·65	0·88
0·0599	20	0·50	0·89

Es bleibt noch der Vergleich mit andern Methoden übrig. Hier wollen wir zunächst auf die bekannte alte Berechnung Ostwalds[1]) zurückgreifen, nach welcher aus der Messung der Zuckerinversionsgeschwindigkeit das Verhältnis der Wasserstoffionenkonzentrationen von Di- und Trichloressigsäure in halbnormaler Lösung gleich $1:2{\cdot}78$ folgt.

Nach Tabelle 124 ist für halbnormale Trichloressigsäure der Dissociationsgrad etwa $\alpha = 0{\cdot}82$, dem würde für Dichloressigsäure entsprechen $\alpha = \frac{0{\cdot}82}{2{\cdot}78} = 0{\cdot}295$. Die zugehörige Konstante für halbnormale Dichloressigsäure ist dann:

$$k = \frac{0{\cdot}295^2}{0{\cdot}705} \cdot 0{\cdot}5 = 0{\cdot}062,$$

während Ostwald aus $k = 0{\cdot}0514$ $\alpha = 0{\cdot}274$ und damit für Trichloressigsäure die in alle Lehrbücher übergegangene Dissociationskonstante $k = 1{\cdot}21$ berechnete. Bei einer frühern Gelegenheit[2]), wo dieser Punkt ebenfalls erwähnt worden ist, hat sich aber auch für Dichloressigsäure jenes Anwachsen der Dissociationskonstanten mit der Konzentration sicher feststellen lassen, so dass unsere neue Berechnung qualitativ Bestätigung findet. Quantitativ ist die Übereinstimmung nicht vollkommen, denn man hätte nach dem damaligen Befunde etwa $k = 0{\cdot}08$ erwarten sollen. Es darf aber wohl auch eine quantitative Übereinstimmung nicht verlangt werden, weil ja die Inversion nicht in Wasser, sondern in nicht gerade sehr verdünnter Zuckerlösung erfolgt.

Um der Berechnung eine weitere Anwendung zu geben, wurden

[1]) Diese Zeitschr. **3,** 178 (1889).

[2]) Diese Zeitschr. **49,** 563 (1904).



Gefrierdepressionen konzentrierter Lösungen bestimmt, über die bisher noch keine Angaben vorliegen. Es wurde mit dem kleinen Beckmannschen Apparate gearbeitet, in der Lösung eine sehr reichliche Eisabscheidung bewirkt und nachträglich unter Einhaltung der nötigen Vorsichtsmassregeln durch Titration der Gehalt ermittelt. Die zu titrierenden Portionen wurden gewogen. Die Unterkühlungskorrektur fällt daher weg, die Nernst-Abeggsche Korrektur wurde angebracht, machte aber selbst bei den verdünntesten Lösungen nur 0·001° aus. (Die Konvergenztemperatur lag konstant etwa bei — 2·0°). Wir bezeichnen mit Δ die Depression einer Lösung von n Molen pro kg Lösung.

Tabelle 125.

I. Serie.

n	t^0	Δ	$\Delta_{korr.}$	α	n'	Δ'	$\Delta' - \Delta_{korr.}$
	4·228	—					
0·5597	2·170	2·058	2·058	0·81	0·626	2·10	+ 0·04
0·4237	2·688	1·540	1·540	0·83	0·454	1·54	+ 0·00
0·3525	2·966	1·262	1·262	0·84	0·372	1·268	+ 0·006
0·2445	3·376	0·852	0·851	0·85	0·254	0·868	+ 0·017
0·1396	3·730	0·498	0·497	0·87	0·144	0·498	+ 0·001
				—		—	

Tabelle 126.

II. Serie.

n	t^0	Δ	$\Delta_{korr.}$	α	n'	Δ'	$\Delta' - \Delta_{korr.}$
	4·230	—					
0·5765	2·120	2·110	2·110	0·81	0·6360	2·13	+ 0·02
0·4692	2·524	1·706	1·706	0·83	0·5083	1·72	+ 0·014
0·3452	2·990	1·240	1·240	0·84	0·3659	1·247	+ 0·007
0·2218	3·445	0·785	0·784	0·85	0·2301	0·797	+ 0·013
0·1306	3·768	0·462	0·461	0·87	0·1335	0·462	+ 0·001

α ist berechnet aus der Gleichung (33).

Die Depression sollte theoretisch gleich Δ' sein. Wenn n' die Anzahl Mole Säure pro kg H_2O, α der wahre Dissociationsgrad, 1·85 die Depressionskonstante[1]) ist, so wird:

$$\Delta' = 1{\cdot}85 . n' . (1 + \alpha).$$

Diese Werte sind den Tabellen beigefügt. Wegen der Unsicherheit von α sind die Milligrade unsicher, die Fehlergrösse für Δ' kann etwa 0·5 bis 1 % seines Wertes betragen, dieser Grösse entspricht die Verschiedenheit von Δ und Δ' mit Ausnahme der höchsten Konzentra-

[1]) Nach der Berechnung Abeggs (Diese Zeitschr. **15**, 247. 1894) ist die für ideale Verdünnung geltende Konstante bei noch höhern Depressionen als 2° mit einem Fehler von höchstens einigen Promille brauchbar, die Unsicherheit von α entspricht dieser Grösse, wir können darum auf eine Konzentrationskorrektur für die Konstante hier verzichten.

tion, dort beträgt der Unterschied 1 bis 2 % und scheint zu einem merklichen Teile reell zu sein.

Es geht hieraus sehr deutlich die schon öfter betonte Tatsache hervor, dass, gleichgültig, ob die Formel (32) reelle Anomalien in korrekter Weise zum Ausdruck bringt oder nicht, diese Anomalien das Massenwirkungsgesetz viel empfindlicher treffen als die Gefrierdepression. Denn während für eine Lösung von 0·56 Molen pro kg Gesamtgewicht die Gefrierdepression statt zu 2·10 experimentell zu 2·058 gefunden wird, d. h. 2 % anders als berechnet, ist die zugehörige korrigierte Massenwirkungskonstante etwa $k = 1{\cdot}9$, die unkorrigierte $k_0 = 0{\cdot}3$.

Die Konstante $k_0 = 0{\cdot}30$ würde $\alpha = 0{\cdot}69$ und $\Delta' = 1{\cdot}96$ ergeben.

Ein weiteres Eingehen auf diesen Punkt kann unterbleiben, da er an anderer Stelle bereits diskutiert worden ist[1]).

Man könnte für Konzentrationen oberhalb $n = 0{\cdot}5$ aus der Differenz $\Delta' - \Delta$ die Grösse der Depressionsanomalie berechnen und würde diese dann zweckmässig in der Form:

$$\Delta' - \Delta = \varrho . B, \tag{34}$$

d. h. proportional der Binnendruckänderung darzustellen haben.

Denn die Grösse B dient in dieser Formel wie in der korrigierten Massenwirkungsformel als Massstab für reelle Anomalien und enthält demnach in sich sämtliche Korrekturen, die in der Theorie mässig verdünnter Lösungen[2]) auf die verschiedenen gelösten Stoffarten verteilt sind. In der Nernstschen Formulierung lautet das Massengesetz:

$$\frac{c_2{}^2}{c_1} e^{2 c_2 (\alpha_2 + \alpha_{23} - \alpha_{12}) + c_1 (2 \alpha_{12} - \alpha_1)} = K. \tag{35}$$

Diese Formel geht in unsere Formel (32) über, wenn man das Exponentialglied in eine Reihe entwickelt und diese beim ersten Gliede abbricht, es wird dann nur der Unterschied bestehen, dass hier für Ionenkonzentration c_2 und Restkonzentration c_1 je eine neue Konstante eingeführt wird, während Formel (32) beide Teile in einen zusammenzieht. Da diese einfache Form bis zu halbnormaler Konzentration aufwärts zu genügen scheint, so darf man vielleicht schliessen, dass der eine Teil des neuen Exponenten Nernsts, $2(\alpha_2 + \alpha_{23} - \alpha_{12}) c_2$, den andern $c_1(2\alpha_{12} - \alpha_1)$ erheblich übertrifft, so dass also, da α_2 und α_1 vermutlich sehr klein sind, $\alpha_{12} c_1$ neben $(\alpha_{23} - \alpha_{12}) c_2$ in diesem Konzentrationsgebiete vernachlässigt werden könnte. Das würde heissen, dass die Binnendruckänderung der

---

[1]) Sammlung Ahrens **10,** Heft I—II (1905).

[2]) Nernst, Diese Zeitschr. **38,** 487 (1901). — Jahn, Diese Zeitschr. **41,** 257 (1902). Die Verschiedenheit der Konzentrationsmasse ist hier ohne Belang.



Trichloressigsäure in erster Linie durch die Gegenwart der Ionen verursacht ist. Es ist aber auch möglich, dass in gewissen andern Fällen α_{23} von α_{12} nicht sehr verschieden ist, dann würde nur noch $2\alpha_{12}c_1$ übrig bleiben. Wäre speziell etwa $\alpha_{23} = 2\alpha_{12}$, eine interessante, durchaus nicht unwahrscheinliche Möglichkeit, so würde der ganze Exponent in $2\alpha_{12}.(c_1 + c_2)$ übergehen, d. h. die Korrektion wie in Formel (32) proportional der Gesamtkonzentration sein.

Die Gefrierformel lautet nach Nernst statt:

$$\varDelta = \text{konst.}\ (c_1 + 2c_2) \tag{36}$$

erweitert:

$$\varDelta = \text{konst.}\left(c_1 + 2c_2 + \frac{\alpha_1}{2}\ c_1{}^2 + 2\alpha_{12}\ c_1c_2 + c_2{}^2(\alpha_2 + \alpha_{23})\right), \tag{37}$$

so dass also zu unserer Formel (34), wenn α_1 und α_2 vernachlässigt werden, die Beziehung besteht:

$$B = \text{konst.}\ (2\alpha_{12}c_1c_2 + c_2{}^2\alpha_{23}). \tag{38}$$

Wäre hier auch $\alpha_{23} = 2\alpha_{12}$, so würde sein:

$$B = \text{konst.}\ c_2(c_2 + c_1).$$

Wenn die Proportionalität der Anomalien mit der Binnendruckänderung nicht mehr zutreffen sollte, so kann man natürlich die Konstanten ζ, Formel (32), und ϱ, Formel (34), zerlegen, so dass sie ganz den Nernstschen Konstanten entsprechen, es scheint aber, als ob solche Konzentrationen nicht mehr unter die Definition der mässigen Verdünnung, die grossen Überschuss des Lösungsmittels voraussetzt, gerechnet werden dürften.

Was die Beziehung dieser Binnendruckkorrektion der verdünnten Lösungen zu andern mit den Anomalien der Elektrolyte zusammenhängenden Erscheinungen anbetrifft, so ist bis jetzt für die hier behandelten Stoffe nur sehr wenig Material vorhanden. Speziell der Aussalzeffekt ist nur von Geffcken[1]) für die beiden schwachen Säuren CH_3COOH und $CH_2ClCOOH$ studiert worden. Es fand sich eine grössere Wirkung bei der Chloressigsäure, während unsere Binnendruckzunahmen für beide fast gleich sind, jedoch lässt sich hieraus noch nichts weiteres ableiten.

Zusammenfassung.

In der vorstehenden Abhandlung ist zunächst neues Versuchsmaterial über Leitfähigkeiten, Oberflächenspannungen, spezifische Volumina und Kompressibilitäten wässeriger Lösungen von Fettsäuren mitgeteilt worden.

---

[1]) Diese Zeitschr. **49**, 287 (1904).

Sodann wurde gezeigt, wie mit Hilfe des Begriffs der „scheinbaren" kritischen Grössen die van der Waalsschen Konstanten a und b bei den nicht „normalen", sondern associationsfähigen niedern Gliedern dieser Reihe, besonders auch beim Wasser, aus dem Eötvös-Ramsay-Shieldsschen Koeffizienten berechnet werden können, und dass diese Grössen sich in die zu erwartende Reihenfolge ordnen, in der das „abnorme" Verhalten deutlich zum Ausdrucke kommt. Hierbei zeigte sich, dass von den zwei Formeln, die van der Waals für die Beziehung zwischen der Oberflächenspannung und dem kritischen Drucke, resp. den Konstanten a und b aufgestellt hat, diejenige besser zutraf, nach der eine Proportionalitätsbeziehung besteht. Es schien danach angemessen, die Oberflächenspannung eines normalen binären Gemisches in derselben quadratischen Funktion des Molenbruches auszudrücken, die van der Waals für die Konstanten a und b solcher Gemische gewählt hat. „Normale" Stoffe gehorchten dieser Formel, aus den Abweichungen aber, die sich bei Gemischen von Wasser mit Fettsäuren, resp. Alkoholen ergaben, konnte auf hochgradige Polymerie des Wassers im Gemische, also auch im reinen Zustande, geschlossen werden. Vorliegen von Polymerie wurde auch aus der Kompressibilität berechnet, wenigstens für Wasser und Essigsäure, während die hochchlorierten Essigsäuren, wie schon die Oberflächenspannung gezeigt hatte, nahezu normal befunden wurden.

Es wurden weiter aus den Kompressibilitäten der Fettsäurewassergemische in Verbindung mit den Konzentrationen bei Bildung der Lösungen die zugehörigen Änderungen der Binnendrucke berechnet und untereinander verglichen.

Endlich wurde die Binnendruckänderung der Trichloressigsäurelösungen als Korrektionsvariable in das Dissociationsgesetz eingeführt. Aus dem so erweiterten Gesetze liessen sich Dissociationsgrade berechnen, die, in das unkorrigierte Gesetz der Gefrierpunktserniedrigung eingeführt, Übereinstimmung mit den kryoskopischen Bestimmungen bis zu halbmolaren Lösungen hinauf ergaben. Auch konnte, in Übereinstimmung mit ältern Ergebnissen, gezeigt werden, dass Dichloressigsäure in höhern Konzentrationen gleichfalls nicht mehr streng dem unkorrigierten Massenwirkungsgesetze folgt.

Über die Kompressibilität von Gasen zwischen einer Atmosphäre und einer halben Atmosphäre Druck.

Von

Lord **Rayleigh,** O. M., F. R. S.[1])

(Mit 1 Figur im Text.)

Die vorliegende Arbeit[2]) ist die dritte einer Reihe von Abhandlungen, in denen ausführliche Beobachtungen über die Kompressibilität der wesentlichsten Gase bei Drucken von einer Atmosphäre abwärts untersucht werden. Die erste[3]) von diesen beschäftigte sich mit ungemein niedrigen Drucken, die zwischen 1·5 mm und 0·01 mm Quecksilber lagen, und die Verwendung von besondern und ausserordentlich empfindlichen Manometern gestattete es, die Genauigkeit der Bestätigung des Boyleschen Gesetzes bis auf etwa $^1/_{2000}$ mm Quecksilberdruck zu treiben.

In der zweiten Abhandlung[4]) wurden die Produkte von Druck und Volumen bei konstanter Temperatur (Zimmertemperatur) verglichen, wobei der Druck von 75 mm Quecksilber in 150 mm geändert wurde (im Verhältnis 1 : 2). Das Verhältnis der Produkte (mit B bezeichnet) müsste gemäss dem Boyleschen Gesetze der Einheit gleich sein; für die kondensierbaren Gase, z. B. Stickstoffoxydul, überschreitet es die Einheit. Die folgende Tabelle gibt die endgültigen Mittelwerte.

Gasart	B.
Luft	0·99997
Wasserstoff	0·99997
Sauerstoff	1·00024
Stickstoffoxydul	1·00066
Argon	1·00021
Kohlenoxyd[5])	1·00005

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von Wa. Ostwald.

[2]) Ein vorläufiger Bericht, der manche der jetzt in grösserer Ausführlichkeit behandelten Ergebnisse schon enthielt, wurde in den Proc. Roy. Soc. im Februar 1904 veröffentlicht.

[3]) Phil. Trans. A. **196,** 205—223 (1901). — Scientific Papers **4,** 511.

[4]) Phil. Trans. A. **198,** 417—430 (1902). Auf Seite 428. Zeile 8 von unten ist $1 + m_T$ austatt $1 - m_T$ zu lesen.

[5]) Der Wert für Kohlenoxyd wurde nach Veröffentlichung der Abhandlung gefunden. Er stellt den Mittelwert zweier Beobachtungsreihen dar, die zusammen

Für die Abweichungen von der Einheit in den Fällen des Sauerstoffs und Argons wurde der Meinung Raum gegeben, dass sie die Versuchsfehler überschritten. Die Ergebnisse aber, die nun vorgelegt werden sollen, machen es wahrscheinlich, dass die grössere Hälfte der Abweichung in Wirklichkeit irrtümlich war. Jedenfalls wurde das Boylesche Gesetz exakt an Luft, Wasserstoff und Kohlensäure beobachtet.

Die in dieser Untersuchung verwandte Methodik schien befriedigend zu sein, und ich empfand den Wunsch, sie auf höhere Drucke auszudehnen, jedoch immer noch unterhalb des Atmosphärendruckes, da für dies Druckgebiet es noch sehr an Versuchsmaterial zu mangeln schien. Ich fand nur einige beiläufige Beobachtungen von Amagat[1]) über Luft und Kohlensäure, die zweckmässigerweise hier angeführt werden mögen:

Anfänglicher Druck in cm	$\frac{pv}{p'v'}$
Luft.	
37·314	1·0003
37·318	1·0002
31·523	1·0000
30·613	1·0027
25·393	1·0010
25·376	1·0005
24·830	0·9997
24·841	1·0002
Kohlensäure.	
37·760	1·0026
37·724	1·0022
37·561	1·0025
24·970	1·0015
24·974	1·0020
24·948	1·0015
24·947	1·0021

Die Drucke standen im Verhältnis 2 : 1, und der „anfängliche Druck“ p war der kleinere. Die Temperatur war 17 bis 19°. Den Bruch $\frac{pv}{p'v'}$ habe ich immer mit B bezeichnet. Man sieht, dass die Zahlen für Luft beträchtliche Abweichungen aufweisen.

Die Amagats Tafel vorausgehenden Bemerkungen entsprechen sehr gut den Beobachtungen, die ich zu machen beabsichtige. Neben der allgemeinen nähern Beleuchtung des Verhaltens von Gasen bei niedrigen

---

1·00003 und 1·00008 ergaben. Das Gas war aus Kaliumferrocyanid hergestellt worden (siehe Proc. Roy. Soc. **62**, 204. 1897. — Scientific Papers **4**, 347).

[1]) Ann. Chim. Phys. **28**, 1883.

Drucken war das in Frage stehende Ziel, Material zum Vergleichen der Dichten verschiedener Gase bei grossen Verdünnungen zu sammeln. Bei den bisherigen Wägungen von Gasen ist der im Wägegefässe herrschende Druck gewöhnlich die Atmosphäre, aber die so erhaltenen Dichteverhältnisse sind nicht ohne weiteres dazu verwertbar, daraus nach Avogadros Regel Molekulargewichte zu berechnen. Diese Regel darf wohl nur dann als streng gültig angenommen werden, wenn die Gase so weit verdünnt werden, dass sie in den Bereich des Boyleschen Gesetzes gelangen[1]). Aus diesem Grunde ist es ratsam, das Druckgebiet so zu wählen, dass eine ausreichende Genauigkeit erreicht wird, ohne dass es aber so hoch liegt, dass die Anwendung der Avogadroschen Regel eine übermässige Extrapolation einschliesst. Der Vergleich von Volumen bei Atmosphärendruck und halbem Atmosphärendruck scheint diesen Erfordernissen Genüge zu leisten, doch dürfen wir nicht vergessen, dass (abgesehen von der Theorie) das Ergebnis doch seiner Natur nach eine Extrapolation ist. Was diesen Gegenstand anbetrifft, so möge auf die Abhandlung von Sir W. Ramsay und Dr. B. Steele[2]) hingewiesen werden.

Der leitende Gedanke des gegenwärtigen Apparates, wie der desjenigen vom Jahre 1902, ist die Verwendung zweier manometrischer Messapparate, die auf besondere Art und Weise kombiniert sind. Sein Zweck ist, zu prüfen, ob sich der Druck verdoppelt, wenn das Volumen des Gases halbiert wird, und um ihn zu erreichen, benötigt man zwei Messapparate, welche Drucke anzeigen, die im Verhältnis 1 : 2 stehen. Hierzu können wir ein Paar Manometer verwenden, die einander nach Möglichkeit gleich sind, wobei ihre Gleichheit durch „Parallelschalten" — um einen elektrischen Fachausdruck zu gebrauchen — geprüft wird. Wenn sie unten mit einem Luftbehälter und oben mit einem andern oder mit einem Vakuum verbunden werden, so sollten die beiden Manometer ihre Einstellungen gleichzeitig erreichen, oder zum mindesten so kurz nacheinander, dass eine bequeme Korrektion sich leicht anbringen lässt. Der Kürze wegen können wir jetzt genaue Gleichheit

[1]) Die Anwendung dieses Gedankens auf Sauerstoff und Wasserstoff wurde in meiner Abhandlung: „Über die relativen Dichten von Sauerstoff und Wasserstoff" gemacht (Proc. Roy. Soc. **50**, 488. 1892; Scientific Papers **3**, 525). Mein damaliges und späteres Zögern, diese Untersuchung weiter zu treiben, um so die Korrektionen für die bei Atmosphärendruck gemessenen relativen Dichten zu erhalten, hatte seinen Grund in den Ungewissheiten, in die die anomalen Beobachtungen von Mendelejew und Siljerström das Verhalten der Gase bei niedern Drucken gehüllt hatten.

[2]) Über die Dampfdichten einiger Kohlenstoffverbindungen; ein Versuch zur Bestimmung ihrer Molekulargewichte: Phil. Mag. Okt. 1893.



annehmen. Wenn nun die beiden Manometer „in Reihe geschaltet“ werden, so dass die Niederdruckkammer des ersten in Verbindung mit der Hochdruckkammer des andern steht, so stellt die Kombination ein zur Messung eines doppelten Druckes geeignetes Messgerät dar.

Die Manometer.

Die Konstruktion der Manometer ist derjenigen nachgebildet, die ich vielfach in meinen Untersuchungen über die Dichte von Gasen[1]) benutzt habe. Zwei Quecksilberspiegel sind so angeordnet, dass sie senkrecht übereinander zu liegen kommen, und dass ihre Lage durch eine Massstange festgestellt werden kann. Diese eiserne Stange hat etwa 7 mm Durchmesser und läuft nach unten hin, bei A, spitz aus. Am obern Ende B teilt sie sich beim Quecksilberspiegel in eine Art Gabel und endet in einer Spitze, ähnlich wie bei A, die gleicherweise nach unten gerichtet ist. Das Zusammentreffen dieser Spitzen mit ihren in den Quecksilberflächen auftretenden Spiegelbildern wird mit Hilfe von Linsen mit 20 mm Brennweite beobachtet, die in geeigneter Lage befestigt sind. Natürlich ist dies unabhängig von irgend welchen unregelmässigen Brechungswirkungen, die die Wände des Rohres ausüben können. In jedem Manometer beträgt der Abstand zwischen den beiden Spitzen 15 Zoll oder 381 mm.

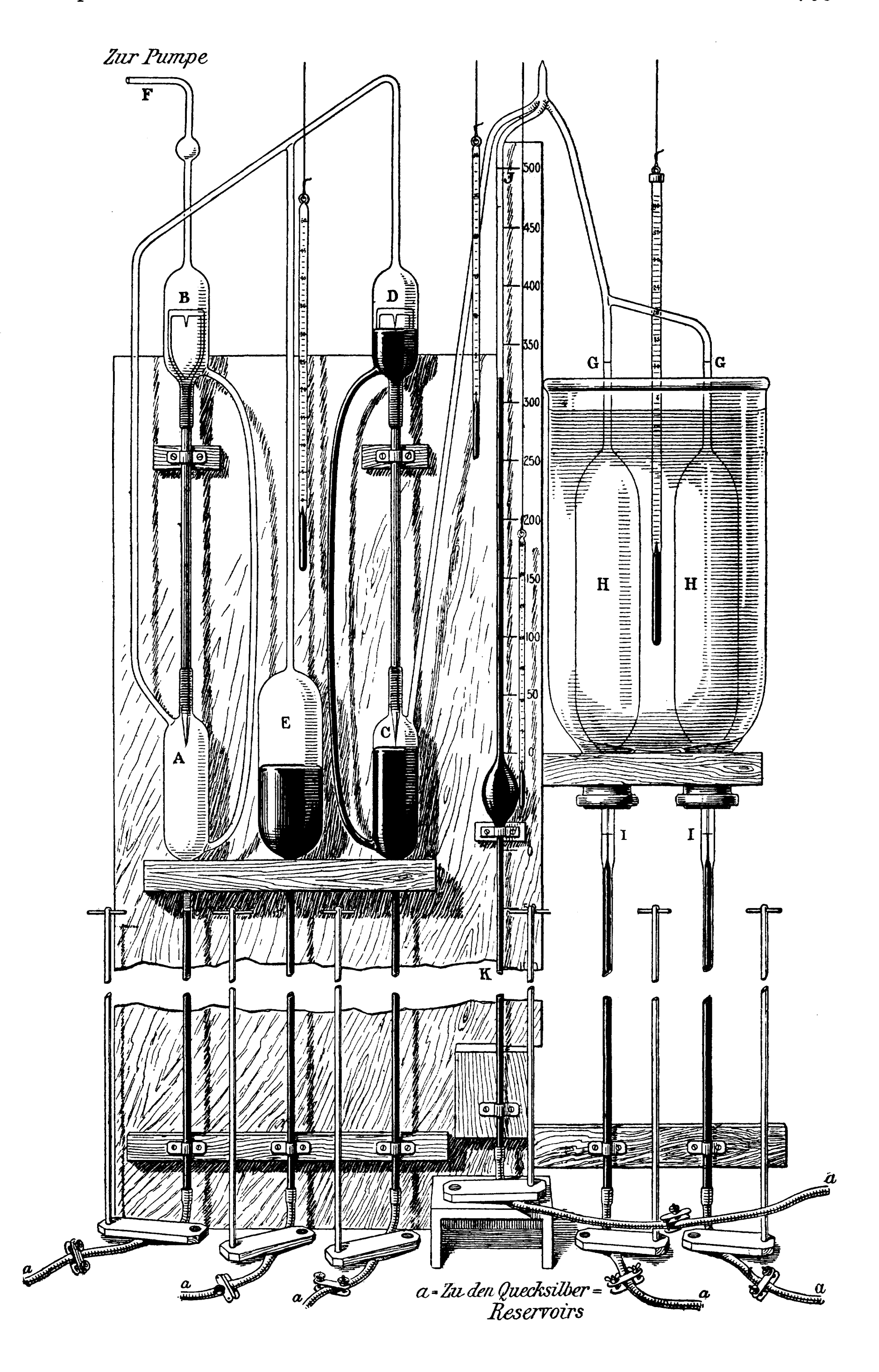
Der innere Durchmesser der Rohre, die die obern und untern Kammern der Manometer bilden, ist 22 mm. Dieses ist der Durchmesser in der Höhe der „Spitzen“, auf welche die Quecksilberspiegel eingestellt werden. An den Stellen, wo die Eisenstange oben und unten nach aussen mündet, wurde das Glas verengert, bis es einen annähernden Schluss ergab, und die Luftdichtigkeit dann mit Hilfe von Kitt sichergestellt.

Allgemeine Anordnung des Apparates.

Ausgenommen einen wichtigen Unterschied, der sogleich besprochen werden soll, ist der allgemeine Aufbau der gleiche wie im Jahre 1902; er ist in der Figur dargestellt. Das linkerhand gezeichnete Manometer lässt sich durch F mit der Pumpe oder dem Gasentwickler verbinden. Die untere Kammer A ist mit der obern Kammer D des rechterhand befindlichen Manometers und mit dem Zwischenreservoir E verbunden, dem gleicherweise, wie den Manometern, von untenher Quecksilber zugeführt werden kann. Die untere Kammer C des rechterhand gezeichneten Manometers ist mit den Hauptgasreservoiren H, H verbunden.

[1]) Proc. Roy. Soc. **53**, 134—149 (1893). — Scientific Papers **4**, 41.




Zur Pumpe
F
B
D
E
A
C
J
G
G
H
H
I
I
K
a
a = Zu den Quecksilber = Reservoirs

Hier beginnt nun die Neuerung. Bei dem Apparate vom Jahre 1902 waren die beiden gleichen Gefässe übereinander gelagert und durch einen engen Hals miteinander verbunden. Zur Verwendung des doppelten Volumens wurden beide Gefässe mit Gas gefüllt; wurde dagegen nur das einfache Volumen gebraucht, so stand nur das obere Gefäss zur Verfügung. Zum Vergleiche des einfachen mit dem doppelten Volumen, einem wesentlichen Bestandteile des endgültigern Ergebnisses, musste man sich auf vorläufige Messungen verlassen. Für den neuen Apparat war es wünschenswert, die Volumina sehr zu vergrössern, und es war sowohl bequemer wie zweckmässiger, die beiden Gefässe nebeneinander zu legen.

Auf diese Weise waren die Temperaturbedingungen verbessert; aber was ich stark betonen möchte, ist der dadurch ermöglichte Wegfall der Abhängigkeit von vorläufigen Messungen, denn nun ist jedes einzelne Gefäss für das einfache Volumen verfügbar; und wenn beide symmetrisch in jeder Beobachtungsreihe benutzt werden, so muss der Mittelwert notwendig der Hälfte des Gesamtvolumens entsprechen, gleichgültig, ob die beiden Einzelvolumina genau einander gleich sind oder nicht. Die Volumina sind wie üblich durch Marken G, G, J, J auf den oben und unten angelöteten Rohren festgelegt. Der Nutzen des Nebenrohres JK soll sogleich auseinandergesetzt werden.

Wenn, wie es gezeigt wurde, das Quecksilber bei den untern Marken J steht, so ist das doppelte Volumen in Benutzung, und der Druck ist derart, dass er dem Quecksilber in dem einen Manometer (dem rechten) das Gleichgewicht hält. In der obern Kammer D wird ein Vakuum hergestellt, von dem aus ein Weg durch ABF nach der Pumpe offen steht. Wenn nun das Quecksilber durch eines der Gefässe hindurch bis zur obern Marke G steigen gelassen wird, so ist das Volumen halbiert, und der Druck, der in Untersuchung steht, verdoppelt. Genügend viel Gas, um den einfachen Druck (381 mm) auszuüben, muss durch die Zwischenkammer E zugeführt werden, welche nun von der Pumpe durch das Quecksilber abgesperrt wird, das in dem gebogenen Rohre AB steht. Nun lassen sich beide Manometer einstellen, und man kann die Verdopplung des Druckes ins Werk setzen.

Die Verbindung bis zur Pumpe hin ist unterbrochen, nur ist an einem Seitenrohr ein Dreiweghahn vorgesehen, der einerseits mit der Gaszufuhr und anderseits mit einem senkrechten Rohr verbunden ist, das unter Quecksilber mündet, und mit dessen Hilfe sich ein Auswaschen der Entwicklungsgefässe vornehmen lässt, wenn es unzweckmässig erscheint, sie zu evakuieren. Die sechs Glasrohre, die von den

Gasbehältern, Manometern usw. nach unten führen, sind alle ein gutes Stück länger, als die Barometerhöhe beträgt, und enden nach unten in passenden Gummischläuchen und Reservoiren für die Zufuhr von Quecksilber[1]). Durch diese Vorsichtsmassregel war es sichergestellt, dass der innere Druck in den Schläuchen den äussern Atmosphärendruck überstieg, und in diesem Falle scheint die Verwendung von Gummi zweifellos frei von jeglichem ernstzunehmenden Einwurf zu sein. Wenn man jedoch den äussern Druck zum Überdrucke werden liess, so erschienen bald Zeichen für Eindringen von Luft und vermutlich auch von Feuchtigkeit.

Wenn gerade Einstellungen im Gange sind, so wird das Quecksilber in den Schläuchen von dem in den Vorratsbehältern durch Quetschhähne abgesperrt, und die feine Einstellung der Zufuhr wird durch Quetschen der Schläuche bewirkt. Wie in meiner ersten Abhandlung auseinandergesetzt wurde, ist es erforderlich, die endgültige Einstellung durch Quetscher vorzunehmen, welche an Teilen der Schläuche wirken, die flach auf dem grossen hölzernen, den ganzen Apparat tragenden Grundbrette liegen.

Der Nebenapparat.

Der Gebrauch desselben wurde ausführlich in meiner frühern Arbeit beschrieben. Durch die Verwendung von manometrischen Messgeräten kann man den Gebrauch von Kathetometern und Skalen vermeiden; aber da ja, mit Ausnahme einer kleinen Temperaturkorrektion, die Drucke schon vorher bestimmt sind, kommt für die Einstellung nur mehr das Volumen in Betracht. Das veränderliche Volumen ist am Seitenrohre JK angebracht, dass im Verein mit seiner eingeschmolzenen Erweiterung die Elimination der mit Hilfe des nicht direkt messbaren Volumens gewonnenen Ergebnisse — einschliesslich des Raumes über dem Quecksilber in der untern Kammer des rechten Manometers (wenn es eingestellt ist) — gestattet.

Die Rohre ober- und unterhalb der Erweiterung wurden auf übliche Weise kalibriert[2]). Es soll noch bemerkt werden, dass die Ab-

---

[1]) Die Vorratsbehälter für das Quecksilber wurden vor der äussern Feuchtigkeit durch Chlorcalciumrohre geschützt.

[2]) Der ganze Apparat war nach meinen Angaben vom verstorbenen Mr. Gordon hergestellt worden, der auch einen grossen Teil der Beobachtungen übernommen hatte. Ich möchte diese Gelegenheit benutzen, um auszusprechen, wie sehr ich ihm für seine treue, eine lange Reihe von Jahren währende Assistenz zu Danke verpflichtet bin.

bildung das Quecksilber im Nebenapparate in der zur Messung doppelter Drucke richtigen Stellung zeigt, während in den andern Teilen des Apparates das Quecksilber in seiner Lage dem einfachen Drucke entsprechen würde.

Allgemeine Skizzierung der Theorie.

Es wird zweckmässig sein, dieses Gebiet in nahezu gleicher Weise zu wiederholen, wie es in der frühern Arbeit bereits gegeben wurde. Um Komplikationen zu vermeiden, möge angenommen werden, dass die Temperatur konstant sei, und zwar nicht nur zur selben Zeit im ganzen Apparat, sondern auch an den vier in Betracht kommenden Zeitpunkten.

V_1 ist das Volumen zweier grosser Gefässe HH zusammengenommen, zwischen GG, II (etwa 633 ccm).

V_3 ist das Volumen zwischen $CJGG$ (der ungemessene Raum).

V_4 ist das gemessene Volumen am obern Teile von JK, von der höchsten Marke J abwärts gerechnet.

V_5 ist das gemessene Volumen, das die Erweiterung des Nebenapparats einschliesst, von der höchsten Marke J abwärts gerechnet.

P_1 ist der kleinere Druck (Höhe des Quecksilbers in dem rechts gelegenen Manometer).

P_2 ist der grössere Druck (Summe der Quecksilberhöhen in beiden Manometern).

Beim ersten Paar Operationen, bei denen die grossen Gefässe in Verwendung stehen, entspricht der Druck P_1 dem Volumen $(V_1 + V_3 + V_5)$, und der Druck P_2 dem Volumen $(^1/_2 V_1 + V_3 + V_4)$, wobei die Gasmenge dieselbe bleibt. Hieraus ergibt sich die Gleichung:

$$P_1(V_1 + V_3 + V_5) = BP_2(^1/_2 V_1 + V_3 + V_4),$$

wobei B die numerische Grösse darstellt, die nach dem Boyleschen Gesetz zur Einheit werden sollte. Beim zweiten Versuchspaar mit der gleichen Art, aber verschiedener Menge von Gas, und mit den gleichen Drucken, steht das Quecksilber dauernd bei GG, und wir haben:

$$P_1(V_3 + V_5') = BP_2(V_3 + V_4');$$

woraus durch Subtraktion sich ergibt:

$$P_1(V_1 + V_5 - V_5') = BP_2(^1/_2 V_1 + V_4 - V_4').$$

Aus dieser Gleichung ist V_3 eliminiert worden, und B durch $\frac{P_1}{P_2}$, und die wirklich gemessenen Volumina

$$V_5 - V_5'$$

und

$$V_4 - V_4'$$

ausgedrückt worden. Es ist wichtig, darauf zu achten, dass nur die Differenzen $V_5 - V_5'$ und $V_4 - V_4'$ darin vorkommen. Die erste wird am untern Teil des Nebenapparates gemessen und die zweite am obern Teile; während der Inhalt des des Zwischengefässes nicht vorkommt.

Wenn das Boylesche Gesetz genau befolgt wird, so liegt nichts im Wege, dass nicht $V_5 - V_5'$ und $V_4 - V_4'$ sehr klein werden. Ausgenommen den vorhergehenden Vergleich der Manometer ist also die Gesamtheit aller zur Bestimmung notwendigen Daten in den Beobachtungen jener Versuchsreihe enthalten.

Wenn die Temperaturänderungen in Rechnung gezogen werden, so fallen V_3, V_4 und V_5, nicht völlig heraus, aber sie kommen nur mit sehr kleinen Koeffizienten vor, wenn die Temperaturbedingungen günstig waren.

Thermometer.

Es wurden vier Thermometer verwandt. Das erste zeigte die Temperatur (T) der manometrischen Säulen an; das zweite die Temperatur (T) von V_3; das dritte die Temperatur des Gefässes im Nebenapparate (t). Die Temperatur des Wasserbades, in dem die Hauptgefässe sich befanden, hat naturgemäss die grösste Wichtigkeit. Das Wasser wird dauernd von einem Luftstrom durchgerührt, und die Temperatur wurde an einem Thermometer abgelesen, das noch $^1/_{100}{}^0$ zeigte. Es wurde nie eine Beobachtung unternommen, bevor man sich versichert hatte, dass die Temperatur des Wassers langsam anstieg. Es ist wesentlich zu verstehen, welche Anforderungen in Wirklichkeit an dieses Thermometer gestellt wurden. Es war vorgesehen, dass die mittlere Temperatur Θ_1 bei Benutzung des doppelten Volumens fast dieselbe sei, wie die bei Verwendung der Einzelvolumina Θ_2. Die Differenz betrug gewöhnlich weniger als $^1/_{100}{}^0$ und überschritt nur selten $^2/_{100}$ oder $^3/_{100}{}^0$. Unter diesen Umständen diente die Verwendung des Thermometers praktisch nur dazu, die gleiche Temperatur an den verschiedenen Tagen festzustellen, und ein wirklicher Fehler seiner Ablesungen oder sogar seiner Temperaturskala besass nur eine Wichtigkeit zweiten Grades. Vergleiche mit andern Thermometern ergaben, dass keine Fehler vorhanden waren, die irgendwie merkbar werden könnten. Die notwendigen Vorsichtsmassregeln dafür, dass die andern Thermometer ihre Arbeit befriedigend verrichteten, wurden in der vorigen Abhandlung erörtert.

Bei der vorliegenden Arbeit war die Anzahl der Schutzschirme vermehrt worden.

Es ist wünschenswert, nachdrücklich darauf hinzuweisen, dass die Mehrzahl der Fehler, die vom schlechten Arbeiten der Thermometer herrühren können, bei den jetzigen Ergebnissen eliminiert worden ist, da diese nur von einem Vergleiche zwischen Versuchen mit und ohne die grossen Gefässe abhängen. Wenn wir z. B. annehmen, dass ein Fehler in der ziemlich schlecht definierten Temperatur vom Raum V_3 vorhanden ist, so muss man bedenken, dass die Bedingungen die gleichen sind, ob die grossen Gefässe in Tätigkeit sind oder nicht, und deshalb erwarten, dass jeder Fehler, der sich im einen Falle einstellt, im andern sich wiederholt. Soweit nun diese Wiederholung vollständig ist, so weit verschwindet der Fehler beim Vergleich. Wiederum könnte es vorkommen, dass das eine grosse Gefäss dazu neigte, wärmer zu sein als das andere, oder das Thermometer. Auch dies könnte, solange es konstant bleibt, zu keinem Irrtume führen, da die Wirkung bei Verwendung des einzelnen Gefässes durch den Einfluss bei Verwendung des Paares ausgeglichen wird. Rein zufällige Fehler werden jedenfalls eliminiert, wenn man den Mittelwert einer Reihe von Beobachtungen zieht.

Die grossen Behälter.

Die Rohre, die die wesentlichsten Teile ausmachen, bestehen aus Glas, sind 25 cm lang, haben 41 mm lichte Weite und Wandungen von etwa $2\,^1/_4$ mm Dicke. Oben und unten sind sie mit Verlängerungen von geringer lichter Weite versehen, auf denen die Marken zur Festlegung der Volumina angebracht sind.

Wie bereits auseinandergesetzt wurde, ist der genaue Vergleich der beiden Volumina unnötig. Der Zufall wollte es, dass die wirklichen Volumina zwischen den Marken einander so nahezu gleich waren, dass es schwierig war, eines von ihnen für das grössere zu erklären. Das Gesamtvolumen V_1, dass man wegen der Hilfsrechnungen nur ungefähr zu kennen braucht, beträgt 632·6 ccm.

Aber es ist nun noch eine andere Frage in Erwägung zu ziehen. Die einzelnen Gefässe werden unter einem innern Drucke von einer Atmosphäre benutzt. Unter gleichem Drucke würde naturgemäss das gemeinsame Volumen beider Gefässe genau das Doppelte des Mittels der Volumina betragen, die die Gefässe einzeln aufwiesen. Wenn nun aber die Gefässe in Verbindung sind, dann wird der innere Druck auf eine halbe Atmosphäre erniedrigt, und die Gefässe ziehen sich zusammen. Es ist also eine Korrektion erforderlich, die in gleicher Weise

an allen Ergebnissen anzubringen ist, die sich auf der Voraussetzung berechnen, dass das Verhältnis der beiden Volumina genau 2 : 1 sei.

Die Grösse dieser Korrektion wurde auf zwei Wegen gefunden. Direkte Beobachtungen der Änderungen eines Wasserspiegels, wobei das Wasser das Gefäss erfüllte und in der dünnen obern Verlängerung stand, und der innere Druck von einer Atmosphäre in eine halbe Atmosphäre geändert wurde, ergaben eine totale relative Änderung von $4{\cdot}4 . 10^{-5}$ für eine halbe Atmosphäre, wovon $2{\cdot}3 . 10^{-5}$ der Zusammenpressung des Wassers zuzuschreiben sind. Die Differenz, d. h. $2{\cdot}1 . 10^{-5}$ stellt die relative Zusammenziehung oder Vergrösserung des Volumens für eine halbe Atmosphäre Druck dar.

Eine Berechnung derselben Grösse, die sich auf die gemessenen Grössen der Rohre, einschliesslich der Wandstärken, gründete, zusammen mit Schätzungen der Elastizität von Glas, ergaben $2{\cdot}0 . 10^{-5}$ für eine halbe Atmosphäre, also eine bessere Übereinstimmung, als sich erwarten liess.

Das wirkliche Verhältnis der Volumina, mit denen wir uns bei diesen Versuchen befassen, ist also nicht genau zwei, sondern:

$$2(1 - 0{\cdot}000021).$$

Ein ohne Berücksichtigung dieser Korrektion berechneter Wert von B würde zu gross werden, so dass ein Gas, das wirklich dem Boyleschen Gesetze genau Folge leistet, zu kondensierbar erscheinen würde, wie etwa Kohlensäure. Von einem so berechneten Werte für B haben wir 0·000021 abzuziehen.

Vergleichung der Manometer.

Die Vergleichung der Manometer wird dadurch bewirkt, dass man sie parallel schaltet, so dass das Quecksilber der untern Spiegel dem Drucke einer gleichartigen Gasmenge ausgesetzt ist, während das Quecksilber der obern Spiegel an ein Vakuum stösst, oder jedenfalls unter dem Drucke desselben sehr verdünnten Gases steht. Jeder Unterschied, der so deutlich wird, lässt sich schätzen, wenn man bestimmt, welcher Veränderung man das Gasvolumen unterwerfen muss, um von dem zum einem Manometer gehörigen Drucke zu dem zum andern gehörigen überzugehen.

Das erste was Aufmerksamkeit erfordert, ist das Senkrechtstehen der Massstangen oder vielmehr der Geraden, die die zur Einstellung des Quecksilbers benutzten Spitzen verbinden. Die Spitzen wurden durch Visieren auf ein Bleilot projiziert, das einige Zentimeter entfernt hing, und wurden durch ein Loch in einer schwarzen Karte be-

trachtet, das etwa 2 oder 3 mm im Durchmesser hatte. Wenn die Einstellung genau ist, so gestattet dieselbe Stellung der Karte genaues Projizieren der obern, wie der untern Spitze auf den Lotfaden; wenn nicht, so ergibt die erforderliche Bewegung der Karte senkrecht zur Gesichtslinie einen Anhalt zur Schätzung der Fehlergrösse. Wenn x und y die linearen Abweichungen von der wahren Aufstellung in zwei beliebigen senkrechten Ebenen darstellt, und l die Länge des Stabes ist, so ist der Winkelfehler:

$$\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{l},$$

und der proportionale Fehler der Höhe für den vorliegenden Zweck:

$$\frac{x^2 + y^2}{2 l^2}.$$

Bei der Vergleichung der Manometer überschritt kein Wert von x oder y $^1/_2$ mm, so dass bei einer Länge von 380 mm die Abweichung von der lotrechten Lage zu vernachlässigen war.

Bei der Ausführung der Manometervergleichung müssen beide Quecksilberspiegel unten eingestellt werden (um das Gasvolumen festzulegen), während die Einstellungen oben dann wechselweise vorgenommen werden. Wenn das rechte Manometer eingestellt war, wurde es sogleich deutlich, dass die linke Stange ein wenig zu lang war, da sich ein merkbarer Zwischenraum zwischen der obern Spitze und dem Quecksilber zeigte. Bei diesen Versuchen betrug das gesamte Gasvolumen 2845 ccm, wobei der Hauptteil des Volumens von einer grossen Flasche eingenommen wurde, die vor schnellen Temperaturschwankungen durch Einpacken in Sägespäne geschützt war. Die notwendigen Volumenänderungen wurden dadurch hergestellt, dass man Quecksilber in einem senkrechten Rohr mit geringer lichter Weite steigen oder fallen liess, wobei die Stellung des Meniskus in dem Augenblicke abgelesen wurde, wo die Einstellung für sicher erachtet wurde. Die Einstellungen der beiden Manometer mussten abwechselnd vorgenommen werden, um von Temperaturänderungen herrührende Fehler auszuschalten, und das Ergebnis jeder Versuchsreihe wurde als das Mittel aus vier Einstellungen des einen Manometers und fünf des andern ermittelt. Die Erniedrigung des Quecksilbers im Hilfsrohr, die erforderlich war, um von einer Einstellung des linken Manometers zu einer solchen des rechten überzugehen, wurde an drei verschiedenen Tagen zu 50·3 mm, 51·3 mm und zu 49·9 mm bestimmt, im Mittel also zu 50·5 mm. Was den Inhalt dieses Hilfrohres angeht, so wurde gefunden, dass ein 85 mm langer

Quecksilberfaden 5·335 g wog. Die proportionale Volumendifferenz ist also:

$$\frac{50{\cdot}5 \times 5{\cdot}335}{85 \times 13{\cdot}54 \times 2845} = 0{\cdot}000\,082,$$

und der gleiche Bruch stellt das Verhältnis dar, um das die linke Messstange an Länge die rechtsseitige überragt. Durch diesen Versuch sind die Längen der Stangen wohl auf etwa ein Milliontel genau verglichen.

In der bei der Rechnung verwandten Bezeichnungsweise ist:

$$H_1 = 1{\cdot}000\,082\,H_2,$$

woraus sich:

$$\frac{H_1 + H_2}{2H_2} = 1{\cdot}000\,041$$

ergibt. Es mag darauf hingewiesen sein, dass ein Fehler im Vergleich von H_1 und H_2 nur mit seinem halben Werte im endgültigen Ergebnisse zu stehen kommt.

Die Beobachtungen.

Die Art und Weise, wie man die richtige Gasmenge einzuschliessen hat, wurde bereits in der frühern Abhandlung geschildert. Wenn dieser Punkt einmal sichergestellt ist, so sind die Beobachtungen zuverlässig. In jedem Einzelfalle wurden sechs Ablesungen gemacht, die sich über etwa eine Stunde hin ausdehnten, während welcher Zeit die Temperatur dauernd stieg; die Mittelwerte wurden dann zusammengefasst und weiterhin als eine Beobachtung behandelt.

Eine vollständige Serie umfasste gewöhnlich acht Beobachtungen bei hohem Druck, von welchen vier mit dem einen grossen Gefässe und die andern vier mit dem andern angestellt wurden. Mitten zwischen diese wurden die Beobachtungen bei niederm Drucke (gewöhnlich sechs an der Zahl) eingelegt, wobei beide grossen Gefässe vom Gase eingenommen wurden. Fernerhin schloss jede Serie acht Beobachtungen am Nebenapparate ein, während deren die grossen Gefässe mit Quecksilber angefüllt waren. Auf diese Weise enthielt jede Serie die zur Elimination von v_3 notwendigen Zahlen, weil dieses sich möglicherweise von Zeit zu Zeit mit dem Charakter der Berührung zwischen Quecksilber und Glas in der untern Kammer des rechterhand befindlichen Manometers ändern konnte. Zum Schluss wurden dann die Mittelwerte aus allen entsprechenden Beobachtungen gezogen, wobei weiter kein Unterschied mehr zwischen den beiden grossen Gefässen gemacht wurde.

Die folgende Tafel zeigt in der bereits benutzten Bezeichnungsweise das Korrespondieren der Volumina und Temperaturen:

I.	V_1	θ_1	V_3	T_1	V_5	t_1
II.	$^1/_2\, V_1$	θ_2	V_3	T_2	V_4	T_2
III.	—	—	V_3	T_3	V_5	t_3
IV.	—	—	V_3	T_4	V_4	T_4

Bei der ersten Beobachtung ist V_1 das Volumen der beiden grossen Gefässe zusammen und Θ_1, die Temperatur des Wasserbades, von irgend einer zweckmässigen benachbarten Temperatur als Norm aus berechnet. V_3 ist das bereits diskutierte ungemessene Volumen, dessen Temperatur T_1 durch das obere Thermometer angezeigt wird. V_5 ist das (grössere) im Nebenapparat, dessen Temperatur t_1 durch das danebenhängende Thermometer angegeben wird. Bei der zweiten Beobachtung ist $^1/_2\, V_1$ das (mittlere) Volumen des einzelnen Gefässes und Θ_2 seine Temperatur. V_4 ist das Volumen im Nebenapparat, dessen Temperatur ebenso wie das von V_3 zu T_2 angenommen wird.

III. und IV. stellen die entsprechenden Beobachtungen dar, wenn die grossen Gefässe keine Verwendung finden. Die Temperaturen des Quecksilbers in den manometrischen Säulen sind durch τ_1, τ_2, τ_3 und τ_4 dargestellt.

Als Beispiel wirklicher Grössen mögen die Beobachtungen am Wasserstoff (9.—24. April 1904) herangezogen werden. Die Werte von v_1 und v_3 sind angenähert.

V_1	=	632·6
V_3	=	11·02
V_5	=	13·978
V_4	=	1·504
$V_5 - V_5'$	=	— 0·650
$V_4 - V_4'$	=	— 0·245
θ_1	=	— 0·007
θ_2	=	+ 0·001
t_1	=	+ 0·31
t_3	=	— 0·01
T_1	=	+ 0·69
T_2	=	+ 0·78
T_3	=	+ 0·23
T_4	=	+ 0·25
τ_1	=	+ 0·43
τ_2	=	+ 0·54
τ_3	=	+ 0·05
τ_4	=	+ 0·11

Die Volumina sind in Kubikzentimetern und die Temperaturen in Zentigraden (von 11° aus gerechnet) angegeben.

Die Reduktionen.

Die einfache Theorie ist bereits gegeben worden, aber die wirklichen Reduktionen sind wegen der zahlreichen Temperaturkorrektionen ziemlich mühsam auszuführen. Jedoch sind diese nur klein.

Wir haben uns zuerst mit der Ausdehnung von Quecksilber und Eisen in den Manometern zu befassen. Wenn die wirklichen Quecksilberhöhen (bei gleichen Temperaturen) H_1 und H_2 sind, so haben wir für ihre relativen Drucke: $\frac{H}{1+m\tau_1}$, worin $m = 0{\cdot}00017$ ist. So ist in der bereits benutzten Bezeichnungsweise:

$$P_1 = \frac{H_2}{1+m\tau_1},$$

oder:

$$= \frac{H_2}{1+m\tau_3},$$

und:

$$P_2 = \frac{H_1+H_2}{1+m\tau_2},$$

oder:

$$= \frac{H_1+H_2}{1+m\tau_4}.$$

Die Menge Gas, die bei gegebenem Drucke ein bekanntes Volumen einnimmt, lässt sich finden, wenn man das Volumen mit der absoluten Temperatur dividiert. Hiernach ist jedes Volumen mit

$$1+\beta\Theta,$$
$$1+\beta T,$$

oder:

$$1+\beta t$$

zu dividieren, je nachdem, wie der Fall liegt, worin β den reziproken Wert der für die Ablesung als Norm für die Versuchsreihe angenommenen absoluten Temperatur darstellt. So ist in dem obigen Beispiel für Wasserstoff:

$$\beta = \frac{1}{273+11} = \frac{1}{284}.$$

Unsere Gleichungen, die ausdrücken, dass die Gasmengen die gleichen beim einfachen, wie beim verdoppelten Drucke sind, nehmen folgende Form an:

$$\frac{H_2}{1+m\tau_1}\left[\frac{V_1}{1+\beta\Theta_1}+\frac{V_3}{1+\beta T_1}+\frac{V_5}{1+\beta t_1}\right] =$$
$$= \frac{B(H_1+H_2)}{1+m\tau_2}\left[\frac{{}^1\!/_2\, V_1}{1+\beta\Theta_2}+\frac{V_3+V_4}{1+\beta T_2}\right],$$

$$\frac{H_2}{1+m\tau_3}\left[\frac{V_3}{1+\beta T_3}+\frac{V'_5}{1+\beta t_3}\right] = \frac{B(H_1+H_2)}{1+m\tau_4}\cdot\frac{V_3+V'_4}{1+\beta T_4},$$

worin B die numerisch zu bestimmende Grösse vorstellt, die nach dem Boyleschen Gesetze der Einheit gleich ist.

Durch Subtraktion und Vernachlässigung der kleinen Werte der Quadrate von den geringen Temperaturdifferenzen erhalten wir:

$$\frac{1}{(1+m\tau_1)(1+\beta\Theta_1)} - \frac{B(H_1+H_2)}{2H_2(1+m\tau_2)(1+\beta\Theta_2)} =$$

$$= \frac{V_3}{V_1}[m(\tau_1-\tau_3-2\tau_2+2\tau_4)+\beta(T_1-T_3-2T_2+2T_4)] +$$

$$-\frac{2V_4}{V_1}[m(\tau_2-\tau_4)+\beta(T_2-T_4)] +$$

$$+\frac{V_5}{V_1}[m(\tau_1-\tau_3)+\beta(t_1-t_3)] +$$

$$+2\frac{(V_4-V_4')}{V_1}[1-m\tau_4-\beta T_4] -$$

$$-\frac{V_5-V_5'}{v_1}[1-m\tau_3-\beta t_3].$$

Die ersten drei Ausdrücke dieser Gleichung — d. h. die mit V_3, V_4 und V_5 beginnenden — verschwinden, wenn:

$$\tau_1 = \tau_3,$$
$$\tau_2 = \tau_4,$$
$$T_1 = T_3,$$
$$T_2 = T_4,$$
und $t_1 = t_3$ wird.

Wenn im allgemeinen R die Summe der fünf Ausdrücke darstellt, so können wir für die jetzigen Versuche mit ausreichender Annäherung schreiben:

$$B = \frac{2H_2}{H_1+H_2} + m(\tau_2-\tau_1) + \beta(\Theta_2-\Theta_1) - R.$$

Es wird zweckmässig sein, die weitern Schritte der Reduktion für den oben ausführlich berichteten Fall des Wasserstoffs durchzuführen. Die fünf Ausdrücke, aus den R sich zusammensetzt, sind:

Ausdruck	in	V_3	$= -0{\cdot}000038$
"	"	V_4	$= -0{\cdot}000009$
"	"	V_5	$= +0{\cdot}000026$
"	"	$V_4 - V_4'$	$= -0{\cdot}000775$
"	"	$V_5 - V_5'$	$= +0{\cdot}001027$
		R	$= +0{\cdot}000231$

Es sind also:

$$\frac{2H_2}{H_1 + H_2} = 1 - 0{\cdot}000041$$
$$m(\tau_2 - \tau_1) = +0{\cdot}000019$$
$$\beta(\Theta_2 - \Theta_1) = +0{\cdot}000028$$
$$-R = -0{\cdot}000231$$
$$B = 0{\cdot}999775$$

Bei der obigen Berechnung wurde angenommen, dass die Volumina der wesentlichen Inhalte bei den zwei Drucken sich genau wie 2:1 verhielten. Wie schon bereits auseinandergesetzt wurde, ist der so erhaltene Wert für B einer Korrektion unterworfen, die im Betrage von 0·000021 zum Abzuge zu bringen ist.

Hiernach ist also:

$$B = 0{\cdot}99975,$$

ein Ergebnis, das genaue Gültigkeit für 11·0° hat. Der Wasserstoff ist also etwas weniger kompressibel, als er es nach dem Boyleschen Gesetze sein müsste, und dies liess sich ja nach seinem bekannten Verhalten bei Drucken über eine Atmosphäre hinaus erwarten.

Die Ergebnisse.

Nach der obigen Erklärung wird es genügen, die endgültigen Ergebnisse für die verschiedenen Beobachtungsreihen aufzuführen:

Wasserstoff.

Datum	Herkunft	Temperatur	B
17.—27. Januar 1903	Palladium	10·6	0·999 74
30. Januar bis 10. Februar 1903	Palladium	10·6	0·999 74
9.—24. April 1903	Palladium	11·0	0·999 75
	Mittelwert	10·7	0·999 74

Im Falle des Wasserstoffs ist die Übereinstimmung der einzelnen Ergebnisse bemerkenswert gut. Dieses Gas wurde — ebenso wie alle andern — mit Phosphorpentoxyd sorgfältig getrocknet.

Kohlenoxyd.

Datum	Herkunft	Temperatur	B
2.—14. Mai 1903	Ferrocyanid	11·7	1·000 33
19.—24. Mai 1903	„	12·5	1·000 24
17.—29. Juni 1903	„	14·5	1·000 24
1.—15. Juli 1903	„	16·6	1·000 23
	Mittelwert	13·8	1·000 26

Das Gas wurde aus Kaliumferrocyanid und Schwefelsäure[1]) herge-

[1]) Siehe Proc. Roy. Soc. **62**, 204 (1897). — Scientific Papers **4**, 347.

stellt und von CO_2 durch ein langes Alkalirohr befreit. Es ist recht wohl möglich, dass die anomal hohe Zahl, die in der Tabelle zuerst steht, von einer unvollständigen Reinigung bei dieser Gelegenheit herrührt; doch ist sie trotzdem aus Prinzip beibehalten worden, da zu damaliger Zeit kein Verdacht geschöpft worden war.

Stickstoff.

Datum	Herkunft	Temperatur	B
23. Juli bis 5. August 1903	Chemisch	16·5	1·000 12
1. — 19. August 1903	„	16·4	1·000 22
5. — 20. Oktober 1903	„	15·4	1·000 11
28. Oktober bis 9. November 1903	Aus Luft	13·2	1·000 15
10. — 23. November 1903	„	12·9	1·000 16
	Mittelwert	14·9	1·000 15

Der „chemisch“ hergestellte Stickstoff stammte aus Kaliumnitrit und Ammoniumchlorid. Der „aus Luft“ gewonnene wurde durch Aufsteigenlassen von Luftblasen in Ammoniak, Leiten über rotglühendes Kupfer und durch Schwefelsäure unter den üblichen Vorsichtsmassregeln hergestellt. Er enthielt etwa 1 % Argon, doch konnte dies wohl kaum einen Einfluss auf die beobachteten Zahlen ausüben.

Sauerstoff.

Datum	Herkunft	Temperatur	B
25. Novbr. bis 5. Dezbr. 1903	Permanganat	12·4	1·000 34
8. — 19. Dezember 1903	„	10·9	1·000 42
21. Dezember bis 5. Januar 1904	„	10·2	1·000 38
	im Mittel	11·2	1·000 38

Es bleibt nunmehr noch übrig, gewisse Ergebnisse für Luft aufzuführen (frei von Wasser und Kohlensäure). Es ist merkwürdig, dass gerade hier die grössten Abweichungen sich zeigen.

Die frühern, Ende 1902 angestellten Beobachtungen, wurden vor der Vervollkommnung des Apparates durchgeführt, und ergaben als Mittelwert: $B = 1{\cdot}005\,22$.

Später wurden die Versuche mit Luft wieder aufgenommen.

Luft.

Datum:	Temperatur	B
1. — 11. April 1904	9·5	1·000 35
12. — 26. April 1904	11·3	1·000 16
14. — 26. Mai 1904	13·5	1·000 18
Im Mittel	11·4	1·000 23

Zur teilweisen Erklärung der an dieser Stelle befindlichen hohen Zahl ist es vielleicht zu erwähnen, dass die Serie der in Frage stehen-

den Beobachtungen unvollständig war. Durch Schuld eines Zufalls war es unmöglich geworden, der Absicht gemäss von dem niedern Drucke wieder zum höhern zurückzukehren.

Es wird zweckmässig sein, zu wiederholen, dass:

$$B = \frac{pv \text{ bei } {}^1\!/_2 \text{ Atmosphäre}}{pv \text{ bei } 1 \text{ Atmosphäre}}$$

ist, wobei die Temperatur konstant ist und den in jedem Falle angeführten Wert hat.

Obwohl die Übereinstimmung der Ergebnisse beträchtlich alles zu überschreiten scheint, was zurzeit dieser Arbeit an Beobachtungen unter einer Atmosphäre unternommen worden war, so muss ich dennoch gestehen, dass sie nicht so gut ist, wie ich es in Hinblick auf die Anlage des Apparates und die Sorgfalt, mit der die Beobachtungen gemacht wurden, erwartet habe. Meinem Vermuten nach war ein Fehler von $^3/_{100\,000}$ (höchstens) zu befürchten, was einem Hundertstelgrade entsprechen würde. Wie es nun einmal ist, so glaube ich nicht, dass die Abweichungen sich Temperaturfehlern zuschreiben lassen oder Druckfehlern oder solchen des Volumens, soweit Ablesungen in Betracht kommen. Aber es liegt die Möglichkeit vor, dass eine wechselnde Berührung zwischen Quecksilber und Glas in der untern Kammer des ersten Manometers das Volumen in unbestimmter Weise beeinflusst hat, obwohl für die Verhütung derselben nach Möglichkeit Sorge getragen wurde. Man muss sich jedoch in die Erinnerung zurückrufen, dass alle Fehlerquellen — mit Ausnahme des Vergleiches der beiden Manometer — unabhängig in jede Beobachtungsreihe eintreten, und dass eine häufige Wiederholung der Ablesungen ohne Änderung des Gases oder des Druckes (von einer halben Atmosphäre zur ganzen, oder umgekehrt) eine viel bessere Übereinstimmung ergab.

Die Werte von B, die hier diskutiert werden, sind die gleichen, welche im vorläufigen Bericht[1]) gegeben wurden, nur dass die kleine Abweichung des Verhältnisses der Volumina von 2 : 1, wegen des Nachgebens gegenüber dem Drucke, nicht in Rechnung gezogen worden war. Wenn wir p in Atmosphären messen und die Annahme machen, die gewöhnlich, z. B. von Regnault und van der Waals benutzt wird, dass für geringe Drucke die Gleichung einer Isotherme:

$$pv = PV(1 + \alpha p)$$

ist, worin PV den Wert des Produktes im Zustand unendlicher Verdünnung bedeutet, so ist:

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **73**, 153. Februar 1904.

$$B = \frac{1 + {}^1/_2\,\alpha}{1 + \alpha} = 1 - {}^1/_2\,\alpha,$$

oder:
$$\alpha = \frac{1}{pv}\,\frac{d(pv)}{dp} = 2(1 - B).$$

Wenn man α zur Korrektion der bei Atmosphärendruck beobachteten Gasdichten verwenden will, stösst man auf die Erwägung, dass α an und für sich eine Funktion der Temperatur ist, und dass der wirklich für unsern Zweck benötigte Wert von α derjenige für 0^0 ist, bei welcher Temperatur die Wägegefässe mit Gas gefüllt wurden[1]). Im Falle der wesentlichen Gase ist α so klein, dass seine Korrektion für die Temperatur schwerlich wichtig für den fraglichen Zweck werden kann; wenn wir uns aber zu Kohlensäure und Stickstoffoxydul wenden, so kann sich die Sachlage wohl ändern. Wenn uns die Druckgleichung des Gases bekannt ist, so lässt sich ohne Schwierigkeit eine Korrektion für α in Ausdrücken von kritischen Konstanten berechnen. Ich hatte in der Tat schon eine solche Korrektion für Kohlensäure nach van der Waals berechnet, als ich mit der Abhandlung von D. Berthelot[2]) bekannt wurde, in der diese und verwandte Fragen in bewunderungswürdiger Weise diskutiert sind. Die „reduzierte" Form der van der Waalsschen Gleichung ist:

$$\left(\pi + \frac{3}{v^2}\right)(v - {}^1/_3) = {}^8/_3\,\Theta;$$

Druck, Volumen und Temperatur sind hierin durch kritische Werte ausgedrückt. Aus dieser Gleichung finden wir:

$$\frac{1}{\pi v}\,\frac{d(\pi v)}{d\pi} = \frac{1}{8\Theta}\left(1 - {}^{27}/_8\,\frac{1}{\Theta}\right),$$

und die Wirkung einer Temperaturänderung auf den Wert von α lässt sich nun leicht ableiten. Und wirklich, wenn man sich auf die Druckgleichung und die kritischen Werte völlig verlassen könnte, so würden überhaupt keine Versuche für die Bestimmung des Wertes von α von Nöten sein. Der Gegenstand solcher Versuche ist die Prüfung einer vorgeschlagenen Druckgleichung, oder Stoff für eine neue aufzufinden; aber in Übereinstimmung hiermit können wir eine Formel verwenden,

---

[1]) Ausgenommen den Vergleich von Wasserstoff und Sauerstoff.

[2]) Über die Gasthermometer: Travaux et Memoirs du Bureau International **13.** Ich bin dem Direktor für das Verschaffen eines frühen Abzuges dieser Abhandlung, und der von Chappuis, über die sogleich berichtet werden soll, zu Danke verpflichtet.

die, wie bekannt, die Tatsachen annähernd richtig darstellt, um eine untergeordnete Korrektion zu erhalten.

Ein sorgfältige Diskussion der vorhandenen Zahlen, die sich auf verschiedene Gase beziehen, hat D. Berthelot zu dem Schlusse geführt, dass die Erscheinungen bei niederm Drucke sich nicht mit der van der Waalsschen Gleichung vereinen lassen, weder in ihrer ursprünglichen Form, noch in der von Clausius abgeänderten (d. h. mit Einführung der absoluten Temperatur in den Nenner des Kohäsionsausdruckes).

Die Gleichung, die am besten die Beziehung von $\frac{d(\pi v)}{d\pi}$ zur Temperatur darstellt, ist:

$$\frac{d(\pi v)}{d\pi} = \frac{1}{4}\left[1 - \frac{6}{\Theta^2}\right],$$

die der Druckgleichung für geringe Dichten entspricht:

$$\left[\pi + \frac{16}{3}\frac{1}{\Theta v^2}\right]\left(v - \frac{1}{4}\right) = \frac{32}{9}\Theta.$$

Auch: $$\frac{1}{\pi v}\frac{d(\pi v)}{d\pi} = \frac{9}{128\,\Theta}\left(1 - \frac{6}{\Theta^2}\right).$$

Als Beispiel wollen wir diese Formel dazu verwenden, für Sauerstoff festzustellen, welche Änderung von α vorgenommen werden muss, wenn man von der Beobachtungstemperatur (11·2°) auf 0° übergehen will. Wenn Θ_0 den Wert von Θ für 0° bedeutet, so haben wir:

$$\Theta_0 = \frac{273}{273-118} = \frac{273}{155},$$

$$\Theta = \frac{273 + 11{\cdot}2}{155} = \frac{284{\cdot}2}{155}.$$

Der Faktor, mit dem der beobachtete Wert von α multipliziert werden muss, ist also:

$$\frac{\Theta_0^{-1} - 6\,\Theta_0^{-3}}{\Theta^{-1} - 6\,\Theta^{-3}},$$

wobei es gleichgültig ist, ob die Drucke in Ausdrücken des kritischen Druckes oder in Atmosphären gerechnet sind. Für den Fall des Sauerstoffs ist dieser Faktor:

$$\frac{0{\cdot}568 - 1{\cdot}097}{0{\cdot}545 - 0{\cdot}973} = \frac{0{\cdot}529}{0{\cdot}428} = 1{\cdot}236.$$

Der beobachtete Wert für α ist

$$-\,0{\cdot}00076,$$

was 11·2° entspricht. Deshalb würden wir für 0° haben:

$$\alpha = -0{\cdot}00076 \, . \, 1{\cdot}236 = -0{\cdot}00094.$$

Es wird ersichtlich sein, dass diese Korrektion eine beträchtliche relative Wirkung hat; aber α ist so klein, dass die berechneten Atomgewichte nicht sehr beeinflusst werden. Es muss jedoch zugegeben werden, dass für den vorliegenden Zweck die Beobachtungen am besten bei 0° gemacht worden wären; hierzu ist aber mein Apparat nicht recht geeignet.

Die folgende Tafel umfasst die so gewonnenen Ergebnisse:

Gas	B	α	Temperatur	α auf 0° korrigiert
Sauerstoff	1·00038	— 0·00076	11·2° C	— 0·00094
Wasserstoff	0·99974	+ 0·00052	10·7	+ 0·00053
Stickstoff	1·00015	— 0·00030	14·9	— 0·00056
Kohlenoxyd	1·00026	— 0·00052	13·8	— 0·00081
Luft	1·00023	— 0·00046	11·4	—
Kohlendioxyd	1·00279	— 0·00558	15·0	— 0·00668
Stickoxydul	1·00327	— 0·00654	11·0	— 0·00747

Die Versuche über Kohlensäure und Stickoxydul waren an einem spätern Zeitpunkte angestellt worden; sie waren aufgeschoben worden, um den Apparat erst mit den andern Gasen wohl zu prüfen.

In diesen beiden Fällen wurde beobachtet, dass die Ablesungen weniger konstant als gewöhnlich waren, auch zeigten sich Anzeichen für Kondensieren auf den Wänden der benutzten Gefässe oder möglicherweise auch auf dem Kitt im Manometer. Unter diesen Umständen erschien es wünschenswert, lang hingezogene Beobachtungen zu vermeiden, und alle Anstrengungen daraufhin zu konzentrieren, die Versuchsbedingungen (besonders die Zeit) so genau wie möglich wiederholen zu können, und zwar ohne die Verwendung der grossen Gefässe. Auf diese Weise ist z. B. die Frage des Kittes ausgeschaltet. Eine Kondensation auf den Wänden der grossen Gefässe selbst, wenn sie wirklich statthat, lässt sich nicht aus den Ergebnissen entfernen; alles, was sich in dieser Hinsicht tun lässt, ist, ihre Möglichkeit dadurch einzuschränken, dass man die Versuchszeit nicht unnötig gross bemisst. Vom Zufall abgesehen, ist es sicher, dass diese Ergebnisse weniger genau sind, als die für die andern Gase, d. h. weniger genau absolut genommen, aber der Wert von α ist so viel grösser, dass in gewisser Hinsicht die geringere Genauigkeit an Wichtigkeit verliert. Zwei völlig unabhängige Ergebnisse für Stickoxydul stimmten gut überein. Sie waren:

Datum:	B
22., 26. November 1904	1·003 295
23., 24. „ 1904	1·003 252
Mittelwert	1·003 27

Das Gas stammte vom selben Vorrat, der zu Dichtebestimmungen gedient hatte.

Um diese Ergebnisse zur Korrektion der bei Atmosphärendruck beobachteten Dichteverhältnisse in solche, die einer unendlichen Verdünnung entsprechen, anzuwenden, haben wir unter Annahme von Sauerstoff als Norm den Faktor

$$\frac{1+\alpha}{1+\alpha_0}$$

einzuführen, wobei α_0 den Wert für Sauerstoff bedeutet. Wenn wir α aus der dritten Spalte der vorletzten Tabelle entnehmen, deren Werte ohne grossen Fehler durchweg als einer Temperatur von 13° entsprechend angenommen werden können, und ferner noch aus der fünften Spalte, so haben wir:

Gas	Korrektionsfaktor für etwa 13°	Korrektionsfaktor für 0°
Wasserstoff	1·00128	1·00147
Stickstoff	1·00046	1·00038
Kohlenstoff	1·00024	1·00013
Kohlendioxyd	0·99518	0·99426
Stickoxydul	0·99422	0·99347

Das Doppelte der ersten Zahl in der zweiten Spalte, d. h. 2·00256 stellt nach Avogadros Gesetz das Volumen Wasserstoff dar, das sich mit einem Volumen Sauerstoff zu Wasser verbindet, wobei Atmosphärendruck und eine Temperatur von 13° herrschen. Scott gab 2·00245 für 16° an.

In einer spätern Arbeit fand Morley 2·0027, doch scheint diese Zahl 0° zu entsprechen. Die dritte Spalte der obigen Tabelle gibt für diese Temperatur 2·0029 an. Diese Übereinstimmung kann als sehr gut erachtet werden.

Bei der Korrektion von bei 0° beobachteten Dichten zum Zwecke der Berechnung von Molekulargewichten müssen wir die dritte Spalte der obigen Tafel heranziehen[1]). Wenn Sauerstoff 32 ist, so sind die Dichten der verschiedenen Gase für 0° und Atmosphären-, bzw. sehr

[1]) Die Korrektion für Temperatur war im vorläufigen Bericht unterlassen worden.

kleinen Druck, wie sie sich nach meinen Beobachtungen berechnen, wie folgt[1]):

Gas	Atmosphärendruck	Äusserst geringer Druck
H_2	2·0149 (16° C)	2·0173 = 2 × 1·0086
N_2	28·005	28·016 = 2 × 14·008
CO	28·000	28·003
CO_2	44·268	44·014
N_2O	44·285	43·996

Nach den Untersuchungen von Leduc und Professor Morley ist es wahrscheinlich, dass die obigen Zahlen für Wasserstoff ein wenig, vielleicht fast ein Tausendstel, zu hoch sind. Die Korrektion auf sehr kleine Drucke musste für Wasserstoff und die andern Gase in verschiedener Weise angebracht werden, in Anbetracht der Tatsache, dass das beobachtete Dichteverhältnis 16° und nicht 0° entsprach[2]). Nun beziehen sich aber die beobachteten Werte von B für Wasserstoff und Sauerstoff auf etwa 11°, so dass wir bei der Korrektion von α auf 0° es in Wirklichkeit nach der falschen Richtung ändern. Ich habe als Korrektionsfaktor auf 16° den Wert 1·00118 benutzt.

Es mag darauf hingewiesen werden, dass die schlechte Übereinstimmung zwischen meinem Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff und dem von M. Leduc teilweise durch die Tatsache erklärt ist, dass meine Vergleiche bei 16° angestellt wurden, seine dagegen bei 0°.

Die unkorrigierte Zahl für Stickstoff (14·003, bezogen auf $O = 16$) ist bereits veröffentlicht worden[3]). Sie weicht von der durch Stas bestimmten, nämlich 14·05, ab. Diese Frage verdient die Aufmerksamkeit der Chemiker. Wenn Avogadros Gesetz genau gültig ist, erscheint es unmöglich, dass das Atomgewicht für Stickstoff 14·05 sein kann.

Das Atomgewicht von Kohlenstoff lässt sich aus diesen Ergebnissen auf drei Wegen finden. Einmal aus Kohlenoxyd und Sauerstoff:

$$\begin{array}{r} CO = 28{\cdot}003 \\ O = 16{\cdot}000 \\ \hline C = 12{\cdot}003 \end{array}$$

[1]) Proc. Roy. Soc. **53,** 134 (1893); **62,** 204 (1897). — Scientific Papers **4,** 39. 352. Auch für Stickoxydul Proc. Roy. Soc. **74,** 181 (1904).

[2]) Siehe Proc. Roy. Soc. **50,** 448 (1892). — Scientific Papers **3,** 533.

[3]) Rayleigh und Ramsay, Phil. Trans. A. **186,** 187 (1895). — Scientific Papers **4,** 133.

Zweitens aus Kohlensäure und Sauerstoff:

$$\begin{array}{r} CO_2 = 44{\cdot}014 \\ O_2 = 32{\cdot}000 \\ \hline C = 12{\cdot}014 \end{array}$$

Drittens aus Kohlensäure und Kohlenoxyd. Diese Methode ist unabhängig von Dichte und Kompressibilität des Sauerstoffs:

$$\begin{array}{r} 2\,CO = 56{\cdot}006 \\ CO_2 = 44{\cdot}014 \\ \hline C = 11{\cdot}992 \end{array}$$

Es wird deutlich sein, dass die Zahl für Kohlensäure zu hoch ist, um gutes Übereinstimmen zuzulassen. Wenn wir die Annahme machen wollten, die richtige Zahl für Kohlensäure sei 44·004, an Stelle von 44·014, so würden wir durch die zweite Methode 12·004 und durch die dritte 12·002 finden, was untereinander und auch mit dem Ergebnis der ersten Methode gut übereinstimmen würde. Diese Änderung ist geringer als eins auf viertausend und liegt vermutlich innerhalb der Fehlergrenzen für die Kompressibilität (reduziert auf 0°) und vielleicht auch für die Dichte. In Wahrheit ist die zweite und dritte Methode nicht sehr vorteilhaft zur Berechnung des Atomgewichts von Kohlenstoff, würde aber vielleicht umgekehrt die best verwendbare vorstellen.

Endlich erlaubt die Kenntnis des Molekulargewichts von Stickoxydul eine andere Schätzung desjenigen von Stickstoff. Es ist also:

$$\begin{array}{r} N_2O = 43{\cdot}996 \\ O = 16{\cdot}000 \\ \hline N_2 = 27{\cdot}996 \end{array}$$

woraus sich: $N = 13{\cdot}998$
berechnet.

Es soll darauf hingewiesen sein, dass die von Kohlensäure und Stickoxydul abgeleiteten Ergebnisse sehr empfindlich von der Korrektion von α von etwa 13 auf 0° abhängig sind, und dass diese wiederum von der Diskussion Berthelots abhängt. Berthelot hat selber auf ähnliche Weise Molekulargewichte berechnet, die sich auf Leducs Dichtebestimmungen gründeten.

Es erübrigt noch, über einige Arbeiten zu berichten, die nach Beendigung des grössern Teiles der vorliegenden Arbeit erschienen. An erster Stelle ist unter diesen die Arbeit von Chappuis zu nennen[1]),

[1]) Nouvelles Études sur les Thérmomètres à Gaz. Extrait du tome 13 des Traveaux et Mémoires du Bureau International des Poids et Mésures.

der in sehr gründlicher Weise die Kompressibilitäten von Wasserstoff, Stickstoff und Kohlensäureanhydrid bei verschiedenen Temperaturen und bei dem atmosphärischen nahegelegenen Drucken untersuchte. Für Wasserstoff findet Chappuis bei 0^0

$$\alpha = + 0{\cdot}00057$$

für die Atmosphäre, und für Stickstoff

$$\alpha = - 0{\cdot}00043.$$

Im Falle der Kohlensäure weicht pv merklich von einer linearen Funktion von p ab. Berthelot gibt als genauern Ausdruck hierfür:

$$pv = 1 - \frac{0{\cdot}00670}{v},$$

der sich auf Chappuis' Messungen gründet und bei 0^0 anwendbar ist. Die Druckeinheit ist hier die Atmosphäre. Hiernach erhalten wir für

$$p = 1$$
$$pv = 1 - 0{\cdot}00665,$$

was verglichen mit $pv = 1$ für $v = \infty$ in naher Übereinstimmung mit meinem oben angeführten Werte steht.

Ein Vergleich von Chappuis' Methodik und Apparat mit den meinigen mag nicht ohne Interesse sein. Für ihn sprach ein grosser Vorteil in bezug auf den „schädlichen Raum" v_3, insofern, als dieser bis auf 1·1 ccm herabgebracht worden war, während er bei meinem Apparat zehnmal so gross war. Dieser Vorteil würde an Gewicht gewinnen, wenn bei andern als Zimmertemperatur gearbeitet wird. Sonst schien der Einfluss von v_3 meine Ergebnisse nicht zu ändern, höchstens dass v_3 wegen der Kapillarität der Manometer unbestimmt werden könnte; aber diese Fehlerquelle würde gleicherweise bei Chappuis' Apparat in Betracht kommen.

Soweit das Verhältnis 2:1 ausreicht, scheint meine Methode zur Veränderung der Volumina die bessere zu sein, und in der Tat keine weitere Verbesserung mehr zuzulassen.

Bei den Manometeranlagen möchte es erscheinen, als ob beide Methoden ungemein genau seien, soweit die Ablesungen in Betracht kommen. Jedoch neige ich dazu, die dauernde Sicherstellung des Vakuums durch die Töplersche Pumpe für besser zu halten, und, was wesentlicher ist, eine Ablesungsmethode, die unabhängig von möglichen Fehlern ist, die sich von unregelmässigen Brechungen an den Wandungen der Manometerrohre herschreiben könnten.

Es mag darauf hingewiesen werden, dass die Arbeit von Chappuis sich mit einer teilweisen Ausnahme im Falle des Kohlendioxyds sich auf Drucke über die Atmosphäre hinaus bezieht.

Andere Arbeiten, die seit meiner vorläufigen Mitteilung erschienen, sind die von Guye und seinen Mitarbeitern[1]). Einige von diesen beziehen sich auf das Atomgewicht von Stickstoff und betonen die auf dem Unterschied zwischen der aus der Dichte bestimmten Zahl und der von Stas gefundenen. Unter den verwandten Methoden befindet sich die der Zersetzung von Stickoxydul durch einen weissglühenden Eisendraht und Vergleichung des ursprünglichen Volumens mit dem übrigbleibenden Stickstoff. Bei meinen Versuchen[2]) ergab diese Methode keine guten Resultate, offensichtlich wegen der Bildung höherer Stickoxyde.

Nachschrift. 6. März 1905.

Es mögen hier einige Beobachtungen über Ammoniak angeführt werden. Das Gas wurde (fast ohne Wärme) aus seiner wässerigen Lösung entwickelt und durch sehr langsames Überleiten über Ätzkali getrocknet. Die bei Gelegenheit des Stickoxyduls erwähnten Vorkehrungen wurden hier mit noch peinlicherer Sorgfalt beobachtet. Die Glasflächen waren mit dem Gase wochenlang in Berührung, je nachdem unter halbem oder vollem Atmosphärendruck, und die Beobachtungen bei vollem Drucke wurden nie begonnen, bis der Druck einen Tag lang oder länger geherrscht hatte. Bei der Herabsetzung des Druckes auf eine halbe Atmosphäre wurde merklich Ammoniak von den Wandungen freigegeben und vielleicht auch vom Kitt des Manometers. Bei den zu vergleichenden Beobachtungen wurde der gleiche Zeitraum zwischen der Herabsetzung des Druckes und der entsprechenden Ablesungen verstreichen gelassen, gleichgültig, ob die grossen Gefässe eingeschaltet waren oder nicht. Auf diese Weise werden beliebige Anomalien, die nicht von den Wandungen der grossen Gefässe selber abhängig sind, unschädlich gemacht. Ausser dem Handelsammoniak wurde ein besonderes von Dr. Scott nach Stas' Angaben hergestelltes Präparat zur Verwendung herangezogen. Es wird deutlich sein, dass kein sicherer Unterschied zwischen den Ergebnissen der beiden Arten Ammoniak zu erkennen ist.

In diesem Falle ist die Abweichung vom Boyleschen Gesetz fast grösser, als man sie im Nebenapparate vorsehen kann. Es wurde deshalb notwendig, eine kleine Temperaturdifferenz zwischen den Beobachtungen bei Hoch- und Niederdruck zuzulassen, so dass man etwas vor-

---

[1]) Compt. rend. 25. April, 16. Mai, 13. Juni, 4. Juli, 31. Oktober 1904.

[2]) Proc. Roy. Soc. **62**, 204 (1897). — Scientific Papers **4**, 350.

eingenommen gegenüber der Genauigkeit dieser Ergebnisse sein könnte, falls man überhaupt einen gleichen Genauigkeitsgrad erwarten darf, wie bei den weniger kondensierbaren Gasen. Unter den vorliegenden Bedingungen war die Temperaturänderung unwesentlich.

Datum	Herkunft	Temperatur	*B*
31. Dezember 1904 4. Januar 1905	Handel	10·3° C	1·00647
28. Dezember 1904 5. Januar 1905	Handel	9·2°	1·00631
Mittelwert	Handel	9·7°	1·00639
23. 25. Januar 1905 24. 27. Januar 1905	*Scott* *Scott*	9·6° 9·8°	1·00630 1·00617
Mittelwert	*Scott*	9·7°	1·00624
Gesamter Mittelwert		9·7°	**1·00632**

Zur Kenntnis der kolloidalen Lösungen.

Von

Carl Benedicks.

Die flüssigen kolloidalen Lösungen sind heute der Gegenstand eines regen Interesses. Es dürfte deshalb nicht ungeeignet sein, auf einige diesbezügliche Fragen hinzuweisen, die einem heute noch wenig allgemein bekannten Gebiet zugehören, dem doch eine nicht unerhebliche theoretische und praktische Bedeutung zukommt.

Zu den mikroskopischen Strukturbestandteilen der Eisen-Kohlelegierungen gehört der Martensit, eine durch Abschrecken bei gewöhnlicher Temperatur existenzfähig gemachte feste Lösung von Eisencarbid in Eisen (ob der Kohlenstoff tatsächlich als Carbid oder als elementarer Kohlenstoff vorkommt, wurde noch nicht festgestellt, ist aber von wenig Belang).

Wird die bei höherer Temperatur stabile feste Lösung nicht plötzlich — wie für das Erhalten des Martensits nötig ist —, sondern allmählich abgekühlt, so zerfällt sie bei einer gewissen kritischen Temperatur (etwa 700°) in Perlit, ein mechanisches Gemenge von mikroskopischen Lamellen aus (mehr oder weniger) reinem Eisen, Ferrit und Eisencarbid, Cementit. Dieses Zerfallen gewährt eine sehr weitgehende Analogie mit dem Erstarren einer flüssigen eutektischen Lösung; zweckmässig wird auch der Perlit als ein eutektoidisches Gemenge bezeichnet; der konstante Kohlenstoffgehalt beträgt etwa 0·9 %.

Ob also ein gewisses Stahlstück — sagen wir mit etwa 0·9 % — aus Martensit oder aus Perlit besteht, ist eine Frage der Abkühlungsgeschwindigkeit. Bei genügender Geschwindigkeit besteht es nur aus Martensit, bei kleiner Abkühlungsgeschwindigkeit wird alles in Perlit umgewandelt. Osmond[1]) hat nun in seiner grundlegenden Arbeit festgestellt, dass, wenn die Abkühlungsintensität nicht genügend gross ist, neben dem Martensit ein anderer Strukturbestandteil vorkommt. Dieser

---

[1]) Méthode générale pour l'analyse micrographique des aciers au carbone. Bull. de la Soc. d'Encouragement (4) **10**, 480 (1895). Contribution à l'étude des alliages 1901, 277.

erhielt den Namen Troostit und zeichnet sich dadurch aus, dass ihm chemische Reagenzien, wie Jodtinktur oder Chlorwasserstoffsäure, eine dunkle Farbe erteilen.

Der Troostit wurde von Osmond von Anfang an als eine Zwischenform zwischen Martensit und Perlit bezeichnet, und es ist sehr wahrscheinlich, dass er sich von diesem letztern nur dadurch unterscheidet, dass die Cementitpartikeln ultramikroskopisch klein sind.

Dafür spricht entschieden die leichte Angreifbarkeit durch Reagenzien; die Härte liegt zwischen derjenigen des Martensits und des Perlits; mikroskopisch kann man nicht selten einen kontinuierlichen Übergang zwischen dem homogen aussehenden Troostit und dem Perlit beobachten, so dass es auf das Auflösungsvermögen des Mikroskops anzukommen scheint, wohin man die Grenze verlegt; gegen den Martensit gibt es im Gegenteil eine scharfe Begrenzung. Neuerdings hat Kourbatoff[1]) gezeigt, dass im Troostit beim Wiedererhitzen auf nur etwa 150° Cementitnadeln zur Abscheidung kommen. Besonders wichtig scheint mir zu sein, dass der Troostit beinahe ausschliesslich im Martensit da vorkommt, wo er mit Ferrit oder Cementit im Kontakt steht. Wo also die „Keime" zum Zerfallen des Martensits anwesend sind, kommt der Troostit vor, was entschieden dafür spricht, dass der Troostit durch Zerfallen des Martensits entstanden ist. Auch deutet darauf hin die äussere Begrenzung des Troostits, die den Eindruck einer Umwandlung in situ gibt.

Alles, was man bis jetzt weiss, steht also mit der Annahme in Übereinstimmung, dass der Troostit aus dem Martensit gebildet ist durch das schliesslich zum Perlit führende Zerfallen, dass aber die ausgeschiedenen Cementitpartikel ultramikroskopisch klein sind.

Es sind indessen viele verschiedene Meinungen über die Natur des Troostits ausgesprochen worden. Boynton[2]) glaubt, darin das reine β-Eisen zu finden; Kourbatoff[3]) findet es nicht unwahrscheinlich, dass sich der Troostit vom Martensit dadurch unterscheidet, dass jener eine Lösung von elementarem Kohlenstoff, dieser eine Lösung von Eisencarbid darstellt; endlich glaubt Rogers[4]), dass der Troostit als kohlenstoffhaltiges γ-Eisen angesehen werden kann.

Die Ursache dieser verschiedenen — und sehr wenig begründeten

---

[1]) Contribution à l'étude métallographique des aciers trempés. Revue de métallurgie 2, 169 (1905).

[2]) Journ. of the Iron und Steel Institute 1904, I, 262.

[3]) Loc. cit.

[4]) Journ. of the Iron und Steel Institute 1905, I.



— Meinungen liegt wahrscheinlich darin, dass der Troostit sich allerdings vom normalen Perlit mikroskopisch sehr auffallend unterscheidet, teils darin, dass man zu einer derart abweichenden Zwischenform keine Analogie gefunden hat.

Solche Zwischenformen sind aber, glaube ich, nicht schwierig zu finden, wenn man sich den flüssigen Lösungen zuwendet.

Als Beispiel wähle ich folgende zwei, deren das erste mir durch eigene Erfahrung wohlbekannt ist.

Wenn man einer Lösung von seltenen Erden Ammoniak zusetzt, bekommt man bekanntlich eine Fällung von Hydrat. Ist indessen das Ammoniak sehr verdünnt — wie man es für Fraktionierzwecke benutzt — so bekommt man zuerst keine Fällung, sondern die Lösung bleibt klar. Nach einem Momente trübt sich aber die Flüssigkeit, ohne dass eine beobachtbare Fällung vorhanden ist. Diese undurchsichtige Flüssigkeit ist als eine kolloidale Lösung des Hydrats zu bezeichnen; sie ist recht beständig und scheidet oft erst nach heftigem Rühren oder Zusatz von Neutralsalzen Hydratflocken ab, wobei die Flüssigkeit wieder klar wird.

Also, zwischen den beiden Stadien: homogene Lösung und mechanisches Gemenge von Lösungsmittel und ausgeschiedenem Hydrat kommt eine kolloidale Zwischenstufe vor.

Dasselbe ist der Fall, wenn man durch Erwärmung eine homogene Mischung von Wasser und Phenol dargestellt hat. Beim Erkalten wird die Flüssigkeit bei einer gewissen Temperatur undurchsichtig, es bildet sich offenbar eine kolloidale Lösung von Phenol, die übrigens durch eine recht grosse Beständigkeit ausgezeichnet ist; sie kann lange aufbewahrt werden, ohne in deutlich getrennte Phasen von Phenol und Wasser überzugehen.

Bezüglich der kolloidalen Lösungen dürfte es, besonders durch die schöne Arbeit von Siedentopf und Zsigmondy, festgestellt sein, dass sie durch das Vorhandensein ausgeschiedener ultramikroskopischer Partikel charakterisiert sind[1]).

Die Analogie zwischen Martensit, Perlit und einer Zwischenstufe, Troostit, die wahrscheinlich ultramikroskopische Cementitpartikeln enthält auf der einen Seite, und auf der andern Seite der ersten homogenen Lösung, dem schliesslichen Gemenge von Lösung und ausgeschiedener

---

[1]) Siehe z. B. eine Darstellung von J. Perrin, Journ. Chim. Phys. **2**, 601 und **3**, 50 (1905). Unmöglich ist es ja nicht, dass dies nicht für alle Klassen von kolloidalen Lösungen zutrifft.



Substanz, und einer kolloidalen Zwischenstufe, ist zu auffallend, dass man sie nicht besonders hervorzuheben braucht.

Die Existenz eines Bestandteiles wie Troostit scheint also kein isolierter Fall zu sein, und wir dürften im vorigen in dem Gebiete der Metallegierungen eine bemerkenswerte Analogie zu den kolloidalen Lösungen gefunden haben.

Es kann noch hinzugefügt werden, dass der Troostit eine nicht unbedeutende praktische Rolle spielt, da er immer vorkommt, wenn durch geeignete Härtung und Anlassen für die grösstmögliche Elastizität und Zähigkeit eines Stahlgegenstandes gesorgt wird.

Ausgeschlossen erscheint es nicht, dass den kolloidalen Lösungen im festen Zustande eine verhältnismässig grössere Bedeutung zukommen kann als im flüssigen, da ihre Umwandlungen der grössern Friktion wegen viel langsamer vor sich gehen müssen.

Die Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds vom Standpunkte der Diffusion[1].

Von

George Senter.

Nach der von Nernst[2]) kürzlich aufgestellten Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten in heterogenen Systemen sind die beobachteten Geschwindigkeiten diejenigen, mit der die Diffusion und Konvektion die reagierenden Substanzen an der Grenzfläche der beiden Phasen erneuern, während der wirkliche chemische Umsatz an der Grenzfläche im Vergleich dazu sehr rasch verläuft. Nernst ist der Ansicht, dass dieselben Überlegungen auf den katalytischen Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd durch kolloidales Platin und ähnliche Substanzen anwendbar sind; in die Diskussion dieser besonderen Art heterogener Reaktion ist er jedoch nicht erschöpfend eingegangen.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit über den Einfluss von Giften auf die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch Hämase[3]) habe ich den wahrscheinlichen Mechanismus der Katalyse durch kolloidale Teilchen besprochen und bin zu dem Schluss gekommen, dass sich die von Bredig und seinen Schülern sowie von mir erhaltenen experimentellen Resultate am besten auf Grund der Nernstschen Hypothese erklären lassen.

In einer wichtigen Veröffentlichung über diese Frage hat Sand[4]) unter gewissen Annahmen betreffs der Grösse und Natur der Teilchen in einer kolloidalen Platinlösung den kleinsten Wert der Geschwindigkeitskonstante (die wir mit K_D bezeichnen wollen) berechnet, der sich auf Grund der Nernstschen Hypothese erwarten lässt. Er findet dabei, dass sie mindestens 16mal so gross ist, als die von Bredig[5]) experimentell ermittelte Geschwindigkeitskonstante. Hieraus schliesst

[1]) Übersetzt von Geo. W. Heimrod.

[2]) Diese Zeitschr. **47,** 52 (1904).

[3]) Proc. Roy. Soc. **74,** 201 (1904).

[4]) Proc. Roy. Soc. **74,** 356 (1905). — Diese Zeitschr. **51,** 641 (1905).

[5]) Bredig u. Müller von Berneck, Diese Zeitschr. **31,** 258 (1899); Bredig und K. Ikeda, Diese Zeitschr. **37,** 1 (1901).

er, dass die Nernstsche Hypothese auf diese spezielle Reaktion nicht anwendbar ist, und dass die beobachtete Geschwindigkeit wirklich die einer chemischen Wirkung darstellt.

In einem andern Teil seiner Arbeit bespricht Sand die Beobachtung von Bredig, dass die Reaktionsgeschwindigkeit schneller zunimmt, als die Konzentration des Katalysators, und kommt dabei zu dem Schluss, dass dies nur dadurch sich erklären lasse, dass, bei Gegenwart von grossen Mengen Katalysator, eine durch die lebhaftere Sauerstoffentwicklung bedingte erhöhte Konvektion stattfinde.

In der vorliegenden Arbeit wird nun gezeigt, dass, sobald K_{dT} — das ja ein Mass der Maximalgeschwindigkeit ist, mit der Wasserstoffsuperoxyd durch Diffusion an die Partikelchen nachgeliefert werden kann — im Vergleich zu der beobachteten Geschwindigkeitskonstante K gross ist, durch die Diffusion die Wasserstoffsuperoxydkonzentration an der Oberfläche der Teilchen auf einem Wert erhalten wird, der von der Durchschnittskonzentration in der Lösung nicht merklich verschieden ist, so dass eine vermehrte Konvektion praktisch von keinem Einfluss auf die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit sein wird. Hieraus aber folgt, dass, wenn, wie Sand behauptet, die erhöhte Konvektion die Reaktionsgeschwindigkeit merklich ändert, K_D im Vergleich zu K nicht gross sein kann, da die Konvektion nur den Wert der ersten Konstante zu ändern vermag.

Die hier beleuchtete Frage ist mehr oder weniger analog der einer langsamen chemischen Reaktion, welcher eine schnell verlaufende folgt. Hierbei wird auch die Geschwindigkeit der langsam verlaufenden Reaktion gemessen; und es ist klar, dass eine Beschleunigung der schnell verlaufenden Reaktion keinen Einfluss auf die beobachtete Geschwindigkeit haben wird. Es ist allerdings nicht a priori klar, dass dieselben Betrachtungen auch auf eine langsame chemische Reaktion, die von schneller Diffusion begleitet ist, anwendbar sind, da die Konstanten der zwei Veränderungen nicht direkt vergleichbar sind, obgleich beide auf die Geschwindigkeit der Fortschaffung des Wasserstoffsuperoxyds bezug haben.

Wenn K_D (siehe obige Definition) n mal so gross ist als die Geschwindigkeitskonstante K_0 der chemischen Reaktion an der Oberfläche der kolloidalen Teilchen, so wird die an der Grenzfläche durch Diffusion aufrecht erhaltene Konzentration einen Wert haben, der nicht kleiner ist als ein $\frac{(n-1)}{n}$tel der Durchschnittskonzentration der Lösung.



K möge die beobachtete Geschwindigkeitskonstante sein, und D möge nach der weiter unten gegebenen Definition einen Wert besitzen, der nicht merklich von der Durchschnittskonzentration C des Wasserstoffsuperoxyds in der Lösung abweicht. Sodann ist die Geschwindigkeit der Konzentrationsverminderung in der Hauptmasse der Flüssigkeit:

$$-dC/dt = K.D. \quad (1)$$

Ist nun ferner K_0 die Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion und C_r die Konzentration des Superoxyds direkt an der Oberfläche eines jeden Teilchens, so muss — falls wir annehmen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit C_r proportional ist — die durch den chemischen Umsatz bedingte Geschwindigkeit der Konzentrationsabnahme an der Grenzfläche (die natürlich gleich der beobachteten Abnahmegeschwindigkeit in der gesamten Flüssigkeitsmasse ist, da das Wasserstoffsuperoxyd nur an der Grenzfläche entfernt wird) gleich sein:

$$-dC/dt = K_0 C_r. \quad (2)$$

Wird nun dieser Verlust durch Diffusion nach den Teilchen hin gerade ersetzt, so ergibt sich aus Sands Gleichung (19) Seite 367, dass die in der Zeit dt von jedem Teilchen zerstörte Menge gleich ist:

$$F.dt = 4\pi k.r.\gamma.(D - C_r)dt). \quad (3)$$

worin k der Diffusionskoeffizient des Wasserstoffsuperoxyds, r der Radius des Teilchens, und $\gamma = R/R - r$ ist, wobei R eine solche Entfernung von dem Teilchen bedeutet, dass die Konzentration daselbst D ist, welche von der mittlern Konzentration der Lösung nicht merklich verschieden ist[1]).

Aus der Volumeneinheit, welche N-Partikelchen enthält (wo $^4/_3\pi r^3.N = v$) wird demnach eine N mal so grosse Menge zersetzt, oder:

$$= \frac{4\pi k(D - C_r)\gamma.v \times 3}{4\pi r^2} = \frac{12k.v.\gamma(D - C_r)}{L^2} \quad (4)$$

wenn $L = 2r =$ dem Durchmesser eines Partikelchens ist.

Folglich ist:

$$K = \frac{12k.v.\gamma}{L^2}\left(1 - \frac{C_r}{D}\right). \quad (5)$$

Da nun aber $KD = K_0.C_r$, so muss ferner auch:

$$K_0 = \frac{12k.v.\gamma}{L^2}\frac{(D - C_r)}{C_r}. \quad (6)$$

Ist nun K_0 unendlich (Nernstsche Hypothese), so wird $C_r = 0$,

[1]) Sand, loc. cit. S. 362.

und wir erhalten aus Gleichung (5) für K, welches in diesem Fall $= K_D$ ist, den Wert:

$$K_D = \frac{12k.v.\gamma}{L^2}, \tag{7}$$

der, wie Sand gezeigt hat, mindestens 16 mal so gross ist, als die von Bredig bestimmte Geschwindigkeitskonstante. Folglich müssen wir, wenn wir Sands Wert für K_D annehmen, schliessen, dass C_r nicht gleich Null ist, und dass der Versuch daher die Nernstsche Hypothese nicht bestätigt.

Aus Gleichungen (5) und (7) lässt sich leicht eine Beziehung zwischen C_r und D ableiten. Handelt es sich um den Fall, dass K_D 16 mal so gross ist, als die beobachtete Geschwindigkeitskonstante K, so ist offenbar:

$$1 - \frac{C_r}{D} = \frac{1}{16}, \quad \text{oder:} \quad C_r = \frac{15}{16} D.$$

Allgemein, wenn K_D n mal so gross ist als K, ist:

$$C_r = \frac{n-1}{n} \cdot D. \tag{8}$$

Die Art der Abhängigkeit der beobachteten Geschwindigkeit einer heterogenen chemischen Reaktion von den relativen Werten der „Diffusions"konstante und der „chemischen" Geschwindigkeitskonstante. — Aus Gleichung (8) folgt, dass, wenn K_D gross ist im Vergleich zu K, die Konzentration an der Oberfläche der Teilchen bei minimalem Umrühren praktisch gleich der durchschnittlichen Konzentration in der Lösung ist. Da $K_0 C_r = KD$, so folgt, dass in diesem Falle die chemische Geschwindigkeitskonstante K_0 kaum verschieden ist von der beobachteten Geschwindigkeitskonstante K.

Gerade wie bei den aufeinander folgenden untereinander abhängigen chemischen Reaktionen, müssen wir also 3 Fälle unterscheiden:

1. Wenn K_0 im Vergleich zu K_D (Nernstsche Hypothese) gross ist, hängt die beobachtete Reaktiongeschwindigkeit nur von K_D ab, da mit dieser die Diffusion und die Konvektion die reagierenden Stoffe zur Grenzfläche bringen.

2. Wenn K_0 und K_D von ungefähr gleicher Grössenordnung sind, so wird die beobachtete Geschwindigkeitskonstante von beiden abhängig sein und wird folglich durch Änderungen eines jeden modifiziert.

3. Wenn K_0 im Vergleich zu K_D klein ist, hängt die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit nur von K_0 ab und wird demnach durch Än-

derungen, wie sie z. B. durch Umrühren im Wert von K_D bewirkt werden, nicht beeinflusst.

Soweit sich bislang überblicken lässt, scheint die Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds ein Beispiel von Fall (3) zu sein.

Bedeutung der Tatsache für unsere Zwecke, dass die Reaktionsgeschwindigkeit viel schneller zunimmt, als die Katalysatorkonzentration. — Bredig[1]) hat gefunden, dass bei Verdopplung seiner Katalysatormenge die Reaktionsgeschwindigkeit sich verdreifachte statt sich nur zu verdoppeln, wie zu erwarten wäre, wenn die Katalysatorteilchen unabhängig voneinander wirkten; und Sand vermutet mit scheinbar guter Begründung, dass dies durch Konvektionsströme verursacht würde, die durch die rasche Entwicklung von Sauerstoffbläschen in Lösungen mit grossen Katalysatormengen entstehen. Diese Ansicht bezüglich des grossen Einflusses von Konvektionsströmen lässt sich indes nicht leicht mit der obigen Folgerung vereinigen, dass wir es mit einer „chemischen" Reaktionsgeschwindigkeit zu tun haben. Wir haben gesehen, dass in dem betrachteten Falle, C_r bei minimalem Umrühren, $^{15}/_{16}$ der Durchschnittskonzentration in der Lösung ist. Die Wirkung des Umrührens würde sich darin äussern, dass die Diffusionsschicht kleiner und C_r der Durchschnittskonzentration näher gebracht würde; und es ist klar, dass die grösste Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit, welche hierdurch möglich ist, nur $^{1}/_{15}$ ihres Wertes betragen kann, was gänzlich ungenügend ist, um Bredigs Resultate zu erklären.

Bei der Suche nach einer Erklärung dieser Schwierigkeit müssen wir uns zunächst klar machen, was für die Annahme spricht, dass der Mangel an Proportionalität zwischen K und der Katalysatorkonzentration dem störenden Einfluss der Konvektionsströme zur Last zu legen ist. Ist dies etwa nicht der Fall — wenn also aus chemischen Gründen für die in Frage kommende Abweichung eine Erklärung gefunden werden kann —, so müssen wir die beobachtete Geschwindigkeit als eine höchstwahrscheinlich chemische Geschwindigkeit betrachten. Wenn aber anderseits der Mangel an Proportionalität dadurch bedingt wird, dass der Einfluss der Konvektion die Reaktionsgeschwindigkeit verändert, so kann offenbar K_D im Vergleich zu K nicht gross sein, und wir müssen nach einem eventuellen Fehler in den Annahmen suchen, der zu diesem Schlusse geführt hat.

Die von den Konvektionsströmen gespielte Rolle. — Sand

---

[1]) Bredig und Müller von Berneck, loc. cit. S. 312.

hat darauf hingewiesen, dass „die Erscheinung, dass K schneller zunimmt als die Katalysatorkonzentration, nur dadurch erklärt werden kann, dass man annimmt, dass der an der Oberfläche eines Partikelchens stattfindende Vorgang den seiner benachbarten Teilchen auf irgendwelche nichtchemische Weise beeinflusst," und es ist schwer, sich eine andere Vorstellung darüber zu machen, wie dies geschehen kann, als durch die Erzeugung von Konvektionsströmen. Sand meint, dass diese Ströme in der Flüssigkeit durch die entwickelten Gasbläschen entstehen, aber dies kann nicht als vollständige Erklärung der beobachteten Tatsachen gelten. Auf Grund dieser Ansicht sollte mit wachsender Peroxydkonzentration auch K anwachsen (wegen der schnellern Sauerstoffentwicklung), was aber nicht der Fall ist. Im Gegenteil, K nimmt, wie sich gezeigt hat, mit höherer Peroxydkonzentration, wenn auch nur in geringem Umfange, sogar ab[1]). Die weitere Überlegung zeigt indes, dass dieser scheinbare Widerspruch durch die Konvektionshypothese zufriedenstellend erklärt werden kann.

Tatsächlich müssen wir drei Wege als möglich in Betracht ziehen, auf denen K durch die in Frage kommenden Prozesse beeinflusst werden kann:

1. Die Partikelchen selbst befinden sich in Brownscher Bewegung[2]); sie bewegen sich beständig in neue Flüssigkeitsteile hinein und bewirken dadurch, dass ausserhalb der adhärierenden Schicht, durch welche die Diffusion stattfindet, eine konstante Konzentration gewahrt wird. Ferner rühren sie, vermöge ihrer Bewegung, die gesamte Flüssigkeit durch, wodurch bei zunehmender Konzentration die mittlere Dicke der Schicht an allen Partikelchen kleiner wird, so dass K schneller zunehmen sollte, als die Katalysatorkonzentration.

2. Wegen der Entwicklung der Sauerstoffbläschen in den konzentrierten Lösungen, sowie wegen der daraus entstehenden Durchrührung der Lösung sollte der Diffusionsweg kürzer sein, und K, wie wir schon gesehen haben, schneller anwachsen als die Platinkonzentration.

3. Die Bildung von Bläschen auf den Oberflächen der Teilchen sollte die Diffusionsschicht unterbrechen und die Wirkungen zu verzögern suchen. Dieser an irgend einem Teilchen stattfindende Vorgang wird indes den an einem andern nicht beeinflussen, so dass, so weit diese Wirkung allein in Betracht kommt, die Reaktionsgeschwindigkeit der Platinkonzentration proportional sein sollte. In Lösungen,

---

[1]) Bredig und Ikeda, loc. cit. S. 4.

[2]) Senter, loc. cit. S. 213. — Vgl. Spring, Bull. Soc. Chem. Belg. **19**, 219 (1900).

die dieselbe Menge Katalysator- und verschiedene Peroxydkonzentrationen enthält, würde man erwarten, dass diese Störung mit der Peroxydkonzentration zunimmt, so dass die wegen des bessern Durchrührens zu erwartende grössere Geschwindigkeit aus dem eben besprochenen Grunde mehr als ausgeglichen wird. Wir haben somit eine einfache Erklärung für die experimentelle Tatsache, dass K bei Zunahme von H_2O_2 ein wenig abnimmt. Die Beobachtung, dass K während der Reaktion beträchtlich zunimmt, was bislang nicht zufriedenstellend erklärt worden ist[1]), hat wahrscheinlich in der Zusammenwirkung von zwei solchen Konvektionsvorgängen, wie sie eben erläutert wurden, ihren Grund.

In Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd, die so verdünnt sind, dass der entwickelte Sauerstoff nicht hinreicht, um die Lösung zu sättigen, sollte man erwarten, dass K der Katalysatorkonzentration proportional und unabhängig von der Peroxydkonzentration sein würde. Dies ist für Platin noch nicht direkt bestimmt, aber Sand[2]) hat durch Zusammentragung der Resultate aus den verschiedenen Teilen der Bredigschen Arbeit gezeigt, dass in Lösungen, welche sehr wenig Platin enthalten, K ungefähr proportional der Platinkonzentration ist. Dies gilt streng für die Hämasekatalyse[3]); nur wenn der entwickelte Sauerstoff mehr als genügend ist, um die Lösung zu sättigen, stellen sich Abweichungen von der einfachen logarithmischen Formel ein.

Die Tatsache, dass somit alle Beobachtungen an der Platin- und Hämasekatalyse von Wasserstoffsuperoxyd auf Grund der Hypothese von den Konvektionsströmen eine genügende Erklärung gefunden haben, erscheint als ein starkes Argument zugunsten der Ansicht, dass die letztern eine wichtige Rolle bei dem Vorgang spielen.

Mögliche Fehler in den bei der Berechnung von K_D gemachten Annahmen. — Wenn man die obigen Ansichten in betreff der von den Konvektionsströmen gespielten Rolle akzeptiert, muss man die Annahmen untersuchen, die zu dem Schluss geführt haben, dass der Wert von K_D im Vergleich zu K gross ist. Sand ist zu diesem Ergebnis gekommen, indem er in der Gleichung (5), $K_D = 12 k v \gamma / L^2$ für k und v die wahrscheinlichen Minimalwerte und für L, den Durchmesser eines Partikelchens, einen Maximalwert einsetzte.

Dabei dürften für K_D in der Berechnung eines numerischen Wertes wenigstens drei eventuelle Fehlerquellen vorhanden sein. 1. Der für

[1]) Vgl. Bredig und Ikeda, loc. cit. S. 5. — Engler und Wöhler, Zeitschrift f. anorg. Chemie **29**, 13 (1901).

[2]) Loc. cit.

[3]) Senter, Diese Zeitschr. **44**, 257 (1903).

den Diffusionskoeffizienten von Wasserstoffsuperoxyd k angenommene Wert (10^{-5} ccm pro Sek.) kann zu gross sein. 2. Der mittlere Durchmesser L der Teilchen kann grösser als der von Sand angenommene Maximalwert ($0·5\ \mu$) sein. 3. Nur ein Teil der Platinoberfläche kann gegen Wasserstoffsuperoxyd aktiv sein, der für v eingesetzte Wert kann daher zu gross sein.

Diese drei Möglichkeiten wollen wir nun kurz betrachten:

1. Obschon der Diffusionskoeffizient von Wasserstoffsuperoxyd nicht bestimmt ist, so kann doch nach den an Substanzen mit ähnlichem Molekulargewicht bestimmten Werten sehr wenig Zweifel herrschen, dass der für k angenommene Wert nicht zu gross ist, so dass ein Fehler von dieser Seite her sehr unwahrscheinlich ist.

2. Die Grösse der Teilchen. — Da nach Gleichung (7) K_D umgekehrt proportional ist dem Quadrat des Durchmessers der Teilchen, so würde die auf Grund der Nernstschen Hypothese berechnete Geschwindigkeit der wirklich beobachteten Geschwindigkeit dann entsprechen, wenn der mittlere Durchmesser der Teilchen viermal so gross wäre wie der von Bredig und Sand angenommene Maximalwert ($0·5\ \mu$). Bredig[1]) erwähnt, dass seine Lösungen keine suspendierten Teilchen bei der Prüfung unter einem Mikroskop zeigten, mit dem man imstande war, Gegenstände vom Durchmesser $0·2\ \mu$ zu erkennen. Obwohl man nicht vergessen darf, dass Körper, die in Bewegung sind, nicht so leicht gesehen werden, als Körper die in Ruhe sind[2]), so würde doch die hieraus entspringende Unsicherheit bei grossen Teilchen am geringsten sein, so dass es sehr unwahrscheinlich ist, dass Partikelchen vom Durchmesser μ unter den obigen Bedingungen nicht erkannt worden wären.

Zsigmondy und Siedentopf[3]) haben die Grösse der Teilchen in kolloidalen Goldlösungen, welche durch Reduktion hergestellt waren, untersucht; sie haben viele Teilchen vom Durchmesser $^1/_{100}\,\mu$ und andere noch kleiner gefunden. Stoeckl und Vanino[4]) sind unabhängig davon zum selben Resultat gekommen. So weit mir bekannt ist, sind kolloidale Lösungen, die nach der Bredigschen Methode hergestellt sind, noch nicht nach der Methode von Zsigmondy und Siedentopf unter-

---

[1]) Anorganische Fermente, S. 21. Leipzig 1901.

[2]) Die Sichtbarkeitsgrenze im Mikroskop hängt wahrscheinlich sowohl von der Zahl der in einem gegebenen Volumen vorhandenen Partikelchen ab, als auch von der Natur und Grösse ihrer Bewegungen.

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 686 (1902).

[4]) Diese Zeitschr. **30**, 99 (1899). Vgl. auch Lobry de Bruyn, Recueil travaux chim. Pays-Bas **19**, 251 (1900).

sucht, aber es ist nicht wahrscheinlich, dass solche Lösungen, was die Grösse der Partikelchen anbetrifft, sich wesentlich von denen durch Reduktion hergestellten unterscheiden.

Es folgt also wohl daraus, dass der Mangel an Übereinstimmung zwischen K_D und K sich nicht dadurch erklären lässt, dass für die Grösse der Teilchen ein zu niedriger Wert angenommen ist.

3. Die angedeutete Unwirksamkeit eines Teiles der Platinoberfläche gegen Wasserstoffsuperoxyd. — Gleichung (7) ist unter der Annahme abgeleitet, dass alle Partikelchen gegen Wasserstoffsuperoxyd aktiv sind. Wären nun aber nur einige der Teilchen derartig wirksam, so würde die gesamte reagierende Oberfläche, welche für gleiche Partikelchen proportional v ist, kleiner, und K_D würde dadurch einen Wert bekommen, der dem K eher entspräche. (Auch muss beachtet werden, dass v und somit K_D durch den unter Absatz 3 im Kapitel über Konvektion Seite 742 besprochenen Vorgang kleiner werden würde, aber dieser Einfluss sollte auf jeden Fall klein sein und vollständig verschwinden bei Lösungen, in denen der Sauerstoff nicht in Bläschen entwickelt wird, so dass wir auf diese Weise nicht den Unterschied zwischen K_D und K erklären können.) Nernst[1]) hat schon die Möglichkeit erwähnt, dass ein Teil des Platins inaktiv ist, und gewisse positive Anzeichen hierfür finden sich in den Arbeiten von Bredig und Fortner[2]) und von Liebermann[3]). Die ersten zwei Forscher fanden, dass die Palladiumkatalyse von Wasserstoffsuperoxyd durch vorherige Behandlung des Palladiums mit Wasserstoff stark beschleunigt wird, und das Gleiche gilt, wenn auch in viel geringerm Masse, von der Platinkatalyse. Das letztere Resultat ist von Liebermann bestätigt. Bredig[4]) hat auch gefunden, dass Platin, welches mit CO vergiftet worden war, nach der Erholung von dem Gift wirksamer war als Platin, welches nicht so behandelt war.

Die Ursache dieser erhöhten Aktivität muss gegenwärtig zum grössten Teil Spekulation bleiben. Möglich ist, dass es daher kommt, dass Aggregate von Partikelchen zerstört werden, wodurch die wirksame Oberfläche vergrössert wird, aber eine wahrscheinlichere Erklärung ist die, dass die Oberfläche zum Teil von irgend einer Verunreinigung befreit wird, welche die Wirkung auf das Peroxyd verhinderte. Möglich wäre es, dass diese Oberflächenverunreinigung aus Platinoxydul be-

---

[1]) Loc. cit. S. 55.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 805 (1904).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1519 (1904).
[4]) Anorg. Fermente S. 79.

stände. Mond, Ramsay und Shields[1]), sowie auch Wöhler[2]) haben gezeigt, dass dieses Oxyd entsteht, wenn Platin an der Luft erhitzt wird, und in bezug auf die Herstellungsmethode der Bredigschen Lösungen ist wohl zu erwarten, dass das Platin partiell oxydiert wird. Dies wird durch die Beobachtung von Bredig unterstützt, nach der sich ein geringer Teil seines kolloidalen Platins in Schwefelsäure löst. Engler und Wöhler[3]) haben bewiesen, dass Platinoxydul bei weitem nicht so energisch auf Wasserstoffsuperoxyd wirkt, als Platin selbst.

Möglich ist auch, dass, wie viele Forscher vermutet haben, ein intermediäres Platinoxyd in der Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds gebildet wird, aber am wahrscheinlichsten ist doch ein höheres Oxyd, wie vielleicht PtO_2, welches mit dem Peroxyd schnell reagieren kann. Dies würde übereinstimmen mit Manchots[4]) Erklärung für den grossen beschleunigenden Einfluss von Ferrosalzen bei Oxydationen im Gegensatz zu Ferrisalzen. Er hat gezeigt, dass der Prozess über die Zwischenbildung eines höhern Eisenoxyds geht, und dass die katalytische Wirkung sehr vermindert wird, wenn ein Teil des Eisens in die Ferriverbindung übergegangen ist.

Ob nun aber diese Vermutung hier zutrifft oder nicht, so ist doch nach dem, was oben erwähnt ist, klar, dass wir Grund für die Annahme haben, dass die ganze Platinoberfläche unter gewöhnlichen Umständen nicht wirksam ist, und dies gilt als wahrscheinlichste Erklärung für den Unterschied zwischen dem von Sand berechneten K_D und der beobachteten Geschwindigkeitskonstante K.

Zusammenfassung und Schluss.

Es ist gezeigt worden, dass die Abweichungen von der einfachen logarithmischen Formel bei der katalytischen Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch kolloidales Platin wahrscheinlich ihren Grund in Störungen haben, die durch Konvektionsströme verursacht werden. Ausserdem ist bewiesen, dass, wenn die auf Grund der Nernstschen Diffusionshypothese berechnete Geschwindigkeitskonstante gross ist im Vergleich zu der chemischen Geschwindigkeitskonstante, eine vermehrte Konvektion keinen merklichen Einfluss auf die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit haben kann.

In unserm Falle also, in dem die vermehrte Konvektion die beob-

[1]) Diese Zeitschr. **25**, 685 (1898).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **36**, 3475 (1903).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 13 (1901).
[4]) Lieb. Ann. **325**, 93 (1902).

achtete Reaktionsgeschwindigkeit verändert, muss irgend ein Fehler in denjenigen Annahmen sein, welche zu dem Schlusse geführt haben, dass die Diffusionsgeschwindigkeitskonstante gross ist im Vergleich zu der chemischen Geschwindigkeitskonstante. Dieser Fehler ist wahrscheinlich in der Annahme zu suchen, dass die gesamte Platinoberfläche unter gewöhnlichen Umständen gegen Wasserstoffsuperoxyd aktiv ist.

Wir sind nach den obigen Überlegungen nicht zu der Annahme berechtigt, dass Nernsts Hypothese sich bei der Platinkatalyse bewahrheitet, sondern nur dass die Diffusionsgeschwindigkeit im Vergleich zur chemischen Geschwindigkeit nicht gross ist (Fall 1 und 2, Seite 740). Andere Erwägungen indes, wie z. B. der kleine Wert des Temperaturkoeffizienten machen es wahrscheinlich, dass obige Hypothese auf diesen speziellen Vorgang anwendbar ist. Weitere Stütze erhält diese Ansicht noch vielleicht dadurch, dass die Abweichungen vom einfachen logarithmischen Gesetz bei der Platinkatalyse ihre genauen Analoga bei der Hämasekatalyse finden. Auf Grund der „chemischen“ Geschwindigkeitshypothese will es etwas sonderbar scheinen, dass zwei Katalysatoren von so verschiedener Art genau entsprechendes Verhalten zeigen, aber dies wird sofort verständlich auf Grund der Nernstschen Hypothese, nach der die chemische Wirkung eine ganz nebensächliche Rolle bei den in Frage kommenden Reaktionsgeschwindigkeiten spielt.

Zum Schluss möchte ich Herrn Professor A. W. Porter in University College, London, für seinen freundlichen Rat in verschiedenen hierin besprochenen Punkten meinen besten Dank sagen.

St. Marys Hospital Medical School,
London, W., März 1905.

Referate.

83. Fraktionierte Hydrolyse der Amygdalinsäure. Isoamygdalin von H. D. Dakin (Journ. Chem. Soc. 85, 1512—1520. 1904). Bei der vollständigen Hydrolyse der Amygdalinsäure durch Säuren entsteht razemische Mandelsäure. Wenn man dagegen diese Säure einer fraktionierten Hydrolyse unterwirft, so entsteht in den ersten Stufen der Reaktion eine rechtsdrehende Mandelsäure, während gegen das Ende der Reaktion die freigemachte Säure linksdrehend ist. Bei wiederholtem Umkristallieren der auf diese Weise erhaltenen freien Säuren und deren Magnesiumsalze ist es dem Verf. gelungen, die zwei optisch-isomeren Mandelsäuren in einem reinen Zustand zu erhalten.

Durch die Einwirkung von Baryt auf Amygdalin hat der Verf. das Isoamygdalin isoliert. Es ist in Wasser und Alkohol löslicher als das gewöhnliche Amygdalin, sein Schmelzpunkt liegt niedriger und sein spezifisches Drehungsvermögen, $[\alpha]_D^{16} = -47{\cdot}6^0$, höher. Bei der vollständigen Hydrolyse durch Chlorwasserstoffsäure entsteht eine rechtsdrehende Mandelsäure. *T. S. Price.*

---

84. Studien über die dynamische Isomerie der α- und β-Krotonsäuren. Erster Teil von R. S. Morrell und E. K. Hanson (Journ. Chem. Soc. 85, 1520—1526. 1904). Der Schmelzpunkt der α-Krotonsäure ist $71{\cdot}96^0$; der der β-Säure ist $14{\cdot}96^0$. Die Schmelzpunktskurve von Gemischen dieser zwei isomeren Säuren besteht aus zwei Zweigen, welche sich beim eutektischen Punkt (-3^0) schneiden; Verbindungen werden nicht gebildet, und bei diesen Temperaturen findet keine isomere Umwandlung statt. Bei Temperaturen über 100^0 findet Umwandlung statt, und die Verff. haben die Gleichgewichtskurve in der Weise erhalten, dass sie die eine Modifikation bei einer hohen Temperatur eine Zeitlang im zugeschlossenen Rohr erhitzten; das geschmolzene Produkt wurde dann schnell gekühlt und sein Schmelzpunkt bestimmt. Aus der Schmelzpunktskurve konnte die Zusammensetzung der Schmelzen bestimmt werden. In jedem Falle dauerte das Erhitzen sechs Stunden, so dass das wahre Gleichgewicht nicht notwendigerweise erreicht wurde. Die Kurve, welche die Umwandlung der α-Säure in die β-Modifikation darstellt, trifft die für die entgegengesetzte Umwandlung der β- in die α-Säure erhaltene Kurve bei 168^0; bei dieser Temperatur ist die Zusammensetzung des Gemisches 76 % der α-Säure und 24 % der β-Säure.

Der natürliche Schmelzpunkt soll später bestimmt werden. *T. S. Price.*

---

85. Einfluss des kolloidalen Platins auf Gemische von Caroscher Perschwefelsäure und Hydroperoxyd von T. S. Price und J. A. N. Friend (Journ. Chem. Soc. 85, 1526—1533. 1904). In Gemischen von Caroscher Säure und Hydroperoxyd findet keine oder jedenfalls nur eine sehr langsame Reaktion statt.

Bei Gegenwart von kolloidalem Platin wird aber Sauerstoff schnell entwickelt, entweder nach der Gleichung:

$$H_2SO_5 + H_2O_2 = H_2SO_4 + H_2O + O_2,$$

oder nach der Gleichung:

$$H_2S_2O_9 + 2\,H_2O_2 = 2\,H_2SO_4 + H_2O + 2\,O_2.$$

Durch Messung der Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung kann die Reaktion verfolgt werden; eine Titriermethode kann nicht angewandt werden, da Hydroperoxyd in Gegenwart von Caroscher Säure nicht genau bestimmt werden kann. In allen Fällen nahmen die Geschwindigkeitskonstanten, obwohl von zweiter oder dritter Ordnung, während der Reaktion zu, so dass eine Entscheidung zwischen den Formeln H_2SO_5 und $H_2S_2O_9$ auf diese Weise nicht möglich war. Die Zunahme der Konstanten wird wahrscheinlich dadurch verursacht, dass 1. das Platin während der Reaktion aktiver wird, und dass 2. die Carosche Säure und das Hydroperoxyd, unabhängig von der Reaktion zwischen den beiden, durch das Platin katalytisch zersetzt werden.

Zwischen Platinkonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit existiert kein bestimmter Zusammenhang, ausser dem, dass eine Abnahme der Platinkonzentration die Geschwindigkeit erniedrigt.

In alkalischen Lösungen konnten bestimmte Resultate nicht erhalten werden. Der Einfluss von Platingiften ist dem auf die Zersetzung des Hydroperoxyds ausgeübten ähnlich. *T. S. Price.*

---

86. **Studien über dynamische Isomerie.** Zweiter Teil: **Bestimmung der Verhältnisse von dynamischen Isomeren in Lösung mittels der Löslichkeit. Gleichgewicht zwischen den normalen und Pseudonitroderivaten des Kampfers** von T. M. Lowry und W. Robertson (Journ. Chem. Soc. 85, 1541—1550. 1904). Das Prinzip der Methode ist folgendes: Die Löslichkeit des einen Isomeren wird bestimmt unter der Annahme, dass während der Bestimmung keine Umwandlung der gelösten Substanz in das Isomere stattfindet. Bleibt das eine Isomere als Bodenkörper in Gegenwart der gesättigten Lösung, und findet Umwandlung in der Lösung statt, so wird die Löslichkeit dieses Isomeren zunehmen, bis Gleichgewicht zwischen den dynamischen Isomeren in der Lösung und der festen Phase besteht. Aus den Verhältnissen dieser zwei Löslichkeiten kann man das Verhältnis der in der Lösung bestehenden Isomeren berechnen. Z. B., nehmen wir an, dass die Löslichkeit im Verhältnis 1 zu 4 zunimmt, dann muss die ursprüngliche Substanz beim Gleichgewicht in der Lösung ein Viertel der totalen, gelösten Substanz bilden. Damit dieser Schluss richtig ist, muss das eine Isomere keinen Einfluss auf die Löslichkeit des andern ausüben; bei niedrigen Temperaturen und verdünnten (gesättigten) Lösungen ist dies der Fall; jedenfalls liegt der Fehler innerhalb der Fehlergrenzen. Für die Einzelheiten der experimentellen Methode muss auf das Original verwiesen werden. Die Methode gibt natürlich nur angenäherte Resultate, aber sie besitzt den Vorteil, dass das in Lösung bestehende Gleichgewicht bestimmt werden kann, sogar in den Fällen, wo nur das eine Isomere in dem festen Zustand isoliert worden ist.

Die Kurven, welche den Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Zeit darstellen, sind logarithmisch.

Mittels dieser Methode zeigen die Verff., dass in benzolischen und chloro-



formischen Lösungen von Nitro- und π-Bromonitrokampfer das Verhältnis der normalen Pseudoisomeren ungefähr 5:1 ist. *T. S. Price.*

---

87. **Studien über dynamische Isomerie. Bestimmung der Verhältnisse von dynamischen Isomeren in Lösung mittels der Löslichkeit.** Dritter Teil: **Gleichgewicht in Lösungen von Glukose und Galaktose** von T. M. Lowry (Journ. Chem. Soc. 85, 1551—1570. 1904). Die Methode, die im vorangehenden Referat beschrieben worden ist, ist auf das Studium des in Lösungen von Glukose und Galaktose bestehenden Gleichgewichts angewendet worden. Das Verhältnis der α-Isomeren (α- und β-Glukose sind die Zuckerarten, welche von den α- und β-Glukosiden abstammen) nimmt mit Zunahme des Wassers im Lösungsmittel — einem Gemisch von Wasser und Äthyl- oder Methylalkohol — ab. Nach der Theorie des Verf. wird dieses Verhalten durch die Gegenwart einer dritten Art (eines Aldehydrols) des Zuckers verursacht. In methylalkoholischen Lösungen bildet die α-Form die Hälfte des Zuckers; der Rest ist wahrscheinlich beinahe alles β-Zucker, da die dritte Art nur in minimalen Mengen anwesend sein kann. In Lösung sind die α- und β-Formen gleich beständig, aber die α- ist nicht so löslich als die β-Form.

In dem Gemisch $C_2H_5OH + H_2O$ ist das Verhältnis des α-Zuckers 40%. Wahrscheinlich enthält die Lösung 40% von jedem Isomer (α- und β-) und 20% der dritten Form.

In anhydrischen Lösungsmitteln ist die Multidrehung von Glukose und Galaktose wahrscheinlich gänzlich von isomerischer Umwandlung abhängig, aber in wässeriger Lösung ist es möglich, dass sie durch die Bildung einer dritten Art des Zuckers verursacht wird.

Der Ref. macht darauf aufmerksam, dass C. S. Hudson (**50**, 243. 1904) unabhängig vom Verf. eine ähnliche Untersuchung mit Milchzucker ausgeführt hat. Er hat die Sache eingehender als der Verf. untersucht und nach den Prinzipien der chemischen Dynamik ausgearbeitet. *T. S. Price.*

---

88. **Stellungsisomerie und optische Aktivität. Methyl- und Äthylester der di-o-, -m- und -p-Nitrobenzoylweinsäuren** von P. F. Frankland und J. Harger (Journ. Chem. Soc. 85, 1571—1580. 1904). Die Drehungsvermögen der sechs Methyl- und Äthylester der Di-*o*-, -*m*- und -*p*-nitrobenzoylweinsäuren im geschmolzenen Zustand sind bei Temperaturen zwischen 15 und 180° bestimmt worden. Für die erhaltenen Zahlen muss auf das Original verwiesen werden. Alle diese Verbindungen sind stark linksdrehend. Die *p*- und *m*-Nitrobenzoylgruppen üben einen grossen Einfluss aus, da die molekularen Drehungsvermögen der Diäthyl-, Di-*p*- und Di-*m*-nitrobenzoylweinsäuren viel grösser als die der entsprechenden Diäthyl-, Dibenzoyl- und Ditoluylweinsäuren sind. Die Molekulardrehung der Dimethyldi-*m*-nitrobenzoylweinsäure ist grösser als die der Dimethyldibenzoylweinsäure, aber gleich der der Dimethyldi-*m*-tolylweinsäure. Der Einfluss der *o*-Nitrobenzoylgruppe, welche nur für die Äthylverbindungen eingehend studiert worden ist, hängt stark von der Temperatur ab; bei Temperaturen, höher als 130°, ist der Drehungseinfluss dieser Gruppe kleiner als der der Benzoylgruppe, während er bei 15° viel grösser ist, grösser sogar als der der *o*-Nitrobenzoyl-

gruppe. Der Schmelzpunkt (143°) der Diäthyl-*o*-nitrobenzoylverbindung macht auch eine Ausnahme; er ist beträchtlich höher als der der Meta- (95·8°) und Para- (124·5°) verbindungen.

Die Drehungen aller dieser Verbindungen hängen stark von der Temperatur ab; sie nehmen mit Temperaturzunahme ab. Den grössten Temperaturkoeffizienten besitzt die Orthoverbindung. *T. S. Price.*

---

89. Die Zersetzung des Methylcarbamids von C. E. Fawsitt (Journ. Chem Soc. 85, 1581—1591. 1904). Bei seiner Zersetzung durch Säuren, Alkalien oder Wasser allein verhält sich das Methylcarbamid dem Carbamid ähnlich (**41**, 601. 1902). Die durch Säuren hervorgebrachte Zersetzung hängt von der Umwandlung des Methylcarbamids in Methylamincyanat ab; dieses Salz wird dann durch die Säure zersetzt. Diese Umwandlung ist eine Reaktion erster Ordnung, und der Geschwindigkeitskoeffizient bei 99° ist beinahe genau halb so gross als der des Carbamids. Die Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Zersetzung liefern einen Beweis für die Existenz des Gleichgewichts $\frac{C_{CON_2H_3\,.\,CH_3} \times C_{HCl}}{C_{CON_2H_3\,.\,CH_3HCl}} = K$, da die aktive Konzentration der in jedem Augenblick sich zersetzenden Substanz nur durch das freie Methylcarbamid gegeben wird.

Alkalien, sogar sehr konzentrierte, bewirken nur eine sehr kleine direkte Hydrolyse; die Reaktion mit reinem Wasser ist viel langsamer als im Falle des Carbamids. *T. S. Price.*

---

90. Studien über vergleichende Kryoskopie. Zweiter Teil: **Die aromatischen Säuren in Phenollösung** von P. W. Robertson (Journ. Chem. Soc. 85, 1617—1622. 1904). Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wo „A.“ die „Assoce“ (**50**, 246. 1904), d. h., die Associationsveränderung zwischen angegebenen Grenzen, und Δ die molekulare Erniedrigung bedeuten.

Säure	A.	Δ
Benzoesäure	23	70
o-Toluylsäure	17	70
m-Toluylsäure	23	71·5
s-Trimethylbenzoesäure	2	68
Mesitylensäure	19	69
α-Naphtoesäure	16	73
Salicylsäure	19	67
o-Kresolsäure	18	72
Anissäure	19	72·5
o-Chlorbenzoesäure	8	73·5
o-Brombenzoesäure	7	74·5
Tribromaminobenzoesäure	1·5	71
o-Nitrobenzoesäure	6	72
m-Nitrobenzoesäure	14	70
o-Aminobenzoesäure	25	72·5
p-Aminobenzoesäure	34	73·5
o-Acetoxybenzoesäure	— 6	69
p-Acetylaminobenzoesäure	— 25	74

Wie bei den Fettsäuren (**50**, 246. 1904) besteht ein enger Zusammenhang zwischen der Association und der Esterifikationsgeschwindigkeit; diejenigen Säuren, welche nur mit Schwierigkeit esterifiziert werden können, associieren sich am wenigsten. Substitution in der in bezug auf die Carboxylgruppe Orthostellung vermindert die Association. Die Reihenfolge der substituierenden Gruppen oder Atomen ist: OH, CH_3, Cl, Br, NO_2. Die leichten Gruppen (OH, CH_3) üben nur einen kleinen Einfluss aus, aber bei den schweren Gruppen ist der Einfluss ausgeprägt. Säuren, welche zwei Orthosubstituenten enthalten, zeigen keine Association; Verbindungen dieser Art sind dadurch charakterisiert, dass aus ihnen Ester nur mit der grössten Schwierigkeit dargestellt werden können. Wenn die Nitrogruppe die Metastellung besetzt, wird auch die Association vermindert; aber eine leichtere Gruppe wie CH_3 hat keinen Einfluss. Aromatische, hydroxylhaltige und zweibasische Säuren sind in Phenol nur wenig löslich. *T. S. Price.*

---

91. Einfluss von Substitution im Kerne auf die Oxydationsgeschwindigkeit der Seitenkette. 2. Oxydation der Halogenderivate des Toluols von J. B. Cohen und J. Miller (Journ. Chem. Soc. **85**, 1622—1630. 1904). Eine Zusammenstellung der Resultate ist in der folgenden Tabelle gegeben; die Resultate für die Dichlortoluole sind einer frühern Arbeit (**50**, 366. 1904) entnommen. Diejenigen Verbindungen, welche links stehen, werden am langsamsten, diejenigen, welche rechts, am raschesten oxydiert.

Cl : *Cl*	3 : 5	2 : 5	2 : 6	2 : 3	2 : 4	3 : 4
Cl : *Br*	3 : 5	2 : 5	2 : 6	2 : 3	2 : 4	3 : 4
Br : *Cl*		2 : 5		2 : 3	2 : 4	3 : 4
Br : *Br*	3 : 5	2 : 3	2 : 5	2 : 6	2 : 4	3 : 4

Die Klammern zeigen eine gleiche Oxydationsgeschwindigkeit an. Die Jodverbindungen konnten nicht untersucht werden, da sie beim Oxydieren mit verdünnter Salpetersäure Jod verlieren. In allen Reihen, mit der Ausnahme des 2 : 3 Dibromtoluols, ist die Reihenfolge dieselbe. Bei den Chlorbromverbindungen wird diejenige Verbindung, in welcher das Brom die Metastellung besetzt, am langsamsten oxydiert. Die Dibromtoluole lassen sich langsamer als die Dichlorverbindungen oxydieren; die hemmende Wirkung des Broms ist in der Metastellung am ausgeprägtesten. Die drei Monobromtoluole oxydieren sich schneller als die entsprechenden Chlorverbindungen. Bei den Dihalogentoluolen ist es wahrscheinlich, dass zwei verschiedene Halogene einen kleinern Einfluss als zwei gleiche aufeinander ausüben; auf diese Weise kann man vielleicht die Tatsache erklären, dass die Oxydationsgeschwindigkeit der Chlorbromtoluole nicht immer zwischen der der Dichlor- und Dibromtoluole liegt. Die Verhältnisse sind aber ziemlich verwickelt.

Verbindungen, welche ähnlich substituiert sind, z. B. 2 : 3 - Dichlor-, 2 : 3-Chlorbrom-, 2 : 3-Bromchlor- und 2 : 3-Dibromtoluole, nennen die Verff. „Isotopisch“.

T. S. Price.

---

92. Die Zusammensetzung des Berylls von J. H. Pollok (Journ. Chem. Soc. **85**, 1630—1637. 1904). Der Verf. hat das Berylliumoxyd aus dem Beryll von Limoges isoliert und gefunden, dass das Äquivalentgewicht des Berylliums zu

hoch war, obwohl Aluminium, Eisen oder ein anderes Metall nicht nachgewiesen werden konnte. Durch Fraktionieren verschiedener Verbindungen (Sulfat, Chlorid usw.) hat der Verf. Werte für das Äquivalentgewicht erhalten, welche zwischen 4·77 und 18·74 schwankten. Es ist wahrscheinlich, dass der Beryll ein neues Element von höherm Äquivalentgewicht enthält, dessen chemische Eigenschaften denen des Berylliums ähnlich sind. *T. S. Price.*

---

93. Die Zersetzung des Äthylenjodids unter dem Einfluss des Jodions von A. Slator (Journ. Chem. Soc. 85, 1697—1708. 1904). In wässeriger alkoholischer Lösung wird das Äthylenjodid in Gegenwart von Jodkalium und andern Jodiden quantitativ zersetzt. Bromide und Chloride wirken auch zersetzend ein, aber im Vergleich mit Jodkalium ist deren Einfluss klein. Salpetersäure, Kupfersulfat, chlorsaures Kalium, Zinnchlorür und Ferrosulfat üben keinen Einfluss aus. Helles Sonnenlicht erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist der Konzentration des Äthylenjodids und auch der des Jodions proportional. Werden Jod oder Quecksilberjodid, welche Komplexe mit dem Jodion bilden, hinzugefügt, so wird die Geschwindigkeit der Einwirkung des Jodkaliums stark erniedrigt. Der Temperaturkoeffizient für 10° ist 2·5.

Die Reaktion ist von der zwischen Äthylenjodid und Natriumthiosulfat (52, 120. 1905) verschieden, da die zwei Reaktionen sich superponieren lassen. Die Geschwindigkeit des Freiwerdens von Jod aus Lösungen von Jodmethyl, Isopropyljodid und jodessigsaurem Äthyl wird bei Gegenwart von Jodkalium erhöht. In Gegenwart von Jodkalium wird Jod aus Äthylenbromjodid nach der Gleichung:

$$C_2H_4JBr + KJ = C_2H_4 + J_2 + KBr$$

in Freiheit gesetzt. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist der Konzentration des Bromjodids und auch der des Jodkaliums proportional. Die Reaktion verläuft ungefähr ein Drittel so schnell als die mit dem Äthylenjodid. Der Temperaturkoeffizient für 10° beträgt 2·45. Es ist nicht wahrscheinlich, dass das Äthylenjodid ein Zwischenprodukt dieser Reaktion ist. *T. S. Price.*

---

94. Die Verbrennung des Äthylens von W. A. Bone und R. V. Wheeler (Journ. Chem. Soc. 85, 1637—1663. 1904). Die Verbrennung des Äthylens ist nach den frühern für Äthan angegebenen zwei Methoden (50, 375. 1904) untersucht worden. Die Hauptergebnisse sind folgende: 1. Wenn Äthylen mit einer Sauerstoffmenge reagiert, welche für vollständige Verbrennung zu Wasserdampf und Kohlenstoffoxyden nicht ausreicht, so findet keine vorzugsweise Verbrennung entweder des Kohlenstoffs oder des Wasserstoffs statt. Wenn Kohlenstoff oder Wasserstoff abgeschieden werden, so erklärt sich dies allein aus einer sekundären thermischen Zersetzung. 2. Das Hauptzwischenprodukt ist Formaldehyd; bei niedrigen Temperaturen werden zuerst weniger hoch oxydierte Produkte gebildet. 3. Aldehyde entstehen früher als Wasserdampf und Kohlenstoffoxyde. 4. Wann beim Verbrennungsprozess sekundäre Zersetzungen eintreten, hängt allein von der Temperatur ab. Unterhalb der Entzündungstemperatur treten solche Reaktionen kaum ein, bis die der Bildung von Ameisensäure entsprechende Stufe erreicht wird. Dann zersetzt sich die Hauptmenge dieser Substanz in Kohlenstoffmonoxyd und Wasserdampf, während der Rest noch weiter bis zu Kohlensäure oxydiert wird;

diese zersetzt sich weiter in Kohlendioxyd und Wasserdampf. Bei Temperaturen über der Entzündungstemperatur zersetzt sich das Formaldehyd schnell in Kohlenstoffmonoxyd und Wasserstoff. Wenn die Sauerstoffmenge nicht genügt, diese Zersetzungsprodukte zu verbrennen, so findet also scheinbar eine vorzugsweise Verbrennung des Kohlenstoffs statt; dies ist z. B. der Fall in einem äquimolekularen Gemisch von Äthylen und Sauerstoff. 5. Selbst bei der explosiven Verbrennung des Äthylens werden weder Kohlenstoff, noch Acetylen gebildet, es sei denn, dass die Sauerstoffmenge für die Verbrennung des Kohlenwasserstoffs zu Formaldehyd nicht ausreicht. In diesem Falle wird der Äthylenüberschuss thermisch zersetzt, und es entstehen Kohlenstoff, Wasserstoff, Methan und Spuren von Acetylen. 6. Es sind Anzeichen dafür vorhanden, dass das erste Verbrennungsprodukt der unbeständige Vinylalkohol, $CH_2:CH.OH$, ist, da, in einigen Fällen, die Gegenwart des isomeren Acetaldehyds nachgewiesen worden ist. Der Acetaldehyd wird dann für sich zu CO, H_2O und Formaldehyd oxydiert (**50**, 375. 1904). Es liegen keine Beweise dafür vor, dass ein Teil des Vinylalkohols in Acetylen und Wasserdampf sich zersetzt, wie Armstrong (**48**, 117. 1904) vermutet hat. 7. Bei hohen Temperaturen ist es wahrscheinlich, dass der Sauerstoff sich direkt an das Äthylen unter Bildung von $\begin{array}{c} H-C-OH \\ \| \\ H-C-OH \end{array}$ anlagert. Für niedrige Temperaturen bleibt dies fraglich.

Der Mechanismus der Verbrennung kann durch folgendes Schema erläutert werden:

$$\begin{array}{ccccccccc}
\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} & \longrightarrow & \begin{array}{c} CH-OH \\ \| \\ CH_2 \end{array} & \longrightarrow & 2\left\{ \begin{array}{c} H \\ | \\ O:C-H \\ \downarrow \\ CO+H_2 \end{array} \right. & \longrightarrow & \begin{array}{c} H \\ | \\ O:C-OH \\ \downarrow \\ CO+H_2O \end{array} & \longrightarrow & \begin{array}{c} OH \\ | \\ O:C-OH \\ \downarrow \\ CO_2+H_2O \end{array} \\
 & & \downarrow & & & & \uparrow & & \\
 & & \begin{array}{c} H-C:O \\ | \\ H\cdot C\cdot H \\ | \\ H \end{array} & \longrightarrow & \left[\begin{array}{c} HO-C:O \\ | \\ HO-C\cdot H \end{array}\right] \begin{array}{c} \\ \\ \\ | \\ H \end{array} & \longrightarrow & \begin{array}{c} O:C-H \\ | \\ H \end{array} & + CO + H_2O. &
\end{array}$$

T. S. Price.

---

95. Die Affinitätskonstanten von Anilin und dessen Derivaten von R. C. Farmer und F. J. Warth (Journ. Chem. Soc. **85**, 1713—1726. 1904). Um die Affinitätskonstanten und Hydrolyse von Anilin und dessen Derivaten zu bestimmen, ist die Methode von Farmer (**40**, 504. 1902) angewandt worden. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt (siehe nächste Seite).

Da Ley (**30**, 218. 1899), Bruner (**32**, 133. 1900) und andere gefunden haben, dass die Sulfate von Eisen und Aluminium weniger als die entsprechenden Chloride hydrolysiert sind, was nicht in Übereinstimmung mit der Tatsache steht, dass Schwefelsäure eine schwächere Säure als Chlorwasserstoffsäure ist, haben die Verff. die Hydrolyse der Sulfate und Hydrochloride von Anilin und den Toluidinen bestimmt. Sie finden, im Einklang mit der Theorie, dass die Sulfate stärker als

(Temperatur = 25°.)

Base	Verteilungs-koeffizient zw. Benzol u. Wasser	% Hydrolyse des Hydro-chlorids bei v_{32}	$\frac{x^2}{(1-x)v}$	Affinitäts-konstante der freien Base
Anilin	10·1	2·7	$2{\cdot}25 \,.\, 10^{-5}$	$5{\cdot}3 \,.\, 10^{-10}$
o-Toluidin	13·4	7·0	$1{\cdot}62 \,.\, 10^{-4}$	$7{\cdot}3 \,.\, 10^{-11}$
m-Toluidin	19·1	3·6	$4{\cdot}10 \,.\, 10^{-5}$	$2{\cdot}9 \,.\, 10^{-10}$
p-Toluidin	24·1	1·8	$1{\cdot}05 \,.\, 10^{-5}$	$1{\cdot}13 \,.\, 10^{-9}$
o-Nitroanilin	64·0	98·6	2·1	$5{\cdot}6 \,.\, 10^{-15}$
m-Nitroanilin	23·3	26·6	$3{\cdot}01 \,.\, 10^{-3}$	$4{\cdot}0 \,.\, 10^{-12}$
p-Nitroanilin	9·0	79·6	$9{\cdot}58 \,.\, 10^{-2}$	$1{\cdot}24 \,.\, 10^{-13}$
p-Chloranilin	83·0	5·1	$8{\cdot}56 \,.\, 10^{-5}$	$1{\cdot}49 \,.\, 10^{-10}$
p-Bromanilin	132·0	5·9	$1{\cdot}14 \,.\, 10^{-4}$	$1{\cdot}04 \,.\, 10^{-10}$
p-Anisidin	6·0	1·6	$8{\cdot}08 \,.\, 10^{-6}$	$1{\cdot}47 \,.\, 10^{-9}$
p-Nitrosomethylanilin	3·27	4·7	$7{\cdot}29 \,.\, 10^{-5}$	$1{\cdot}63 \,.\, 10^{-10}$
p-Nitrosodimethylanilin	51·3	4·3	$6{\cdot}09 \,.\, 10^{-5}$	$1{\cdot}95 \,.\, 10^{-10}$
o-Aminobenzoesäure	—	40·1	$8{\cdot}45 \,.\, 10^{-3}$	$1{\cdot}41 \,.\, 10^{-12}$
o-Phenylendiamin	0·549	3·3	$3{\cdot}60 \,.\, 10^{-5}$	$3{\cdot}3 \,.\, 10^{-10}$
Acetanilid	1·653	99·8	[19]	—
Acet-*o*-toluidid	1·516	99·7	[11]	—
α-Naphtylamin	252·0	6·0	$1{\cdot}20 \,.\, 10^{-4}$	$9{\cdot}9 \,.\, 10^{-11}$
β-Naphtylamin	279·0	4·2	$5{\cdot}83 \,.\, 10^{-5}$	$2{\cdot}0 \,.\, 10^{-10}$
Aminoazobenzol	3170·0	18·1	$1{\cdot}25 \,.\, 10^{-3}$	$9{\cdot}5 \,.\, 10^{-12}$

die Hydrochloride hydrolysiert sind. In wässeriger Lösung hat *o*-Nitroanilin praktisch keine Tendenz, ein Hydrochlorid zu bilden. Die Nitroaniline besitzen keine sauern Eigenschaften. Die Reihenfolge der Substituenten in bezug auf deren Einfluss auf die Affinitätskonstante des Anilins ist:

$$NO_2,\ COOH,\ -N:N.C_6H_5,\ Br,\ Cl,\ CH_3,\ OCH_3;$$

die Nitrogruppe ist die am stärksten elektronegative.

p-Nitrosomethylanilin besitzt sauere Eigenschaften, sowohl wie basische; dagegen besitzt *p*-Nitrosodimethylanilin keine sauern Eigenschaften.

T. S. Price.

---

96. **Über die photographische Wirkung von Silber und Halbbromsilber in Bromsilberemulsionen** von E. Baur und Th. Portius (Physik. Zeitschr. 3, 491. 1902). Da bekanntlich die Empfindlichkeit einer Platte durch schwache diffuse Vorbelichtung erhöht wird und bei überreifen schleiernden Emulsionen besonders hoch ist, so war zu vermuten, dass ein Zusatz von Halbbromsilber zu einer Gelatineemulsion im gleichen Sinne wirkt. Zur experimentellen Prüfung dieses Schlusses stellten die Verff. ein Photobromidkollodium her, das aus einer Mischung von Bromsilber und Halbbromsilber bestand. Bemerkenswert ist, dass dasselbe durch überschüssiges Brom nur langsam vollständig in Bromsilber übergeführt wird, ein Umstand, der auch für die Beständigkeit des latenten Bildes von Wichtigkeit zu sein scheint. Es gelang tatsächlich in einem Fall, eine Erhöhung der Empfindlichkeit zu erzielen, doch waren die Versuche nicht von entscheiden-

dem Erfolg. Es zeigte sich nämlich, dass die erforderlichen Mengen Subbromid ausserordentlich klein, von der Grössenordnung $^1/_{100000}$ sein müssen, wenn nicht vollkommene Verschleierung eintreten soll. Von Versuchen im Grossen glauben die Verff. ein sicheres Resultat erwarten zu dürfen. *V. Rothmund.*

---

97. **System der Sensitometrie photographischer Platten** (III. Abhandlung) von J. M. Eder (Sitzungsber. d. kaiserl. Akademie d. Wissensch. in Wien, mathem.-naturw. Klasse 110, Abt. IIa, 1. 1901). Unter Anwendung von Lichtfiltern, wozu einerseits Kupferoxydammoniak-, anderseits Kaliumbichromatlösung verwendet wurde, untersuchte der Verf. die Empfindlichkeit farbenempfindlicher Platten des Handels für blaues und gelbes Licht. Ferner wurde das Maximum der Empfindlichkeit für Bromsilbergelatine, Jodsilberkollodium und Chlorsilbergelatine neu bestimmt. Bei farbenempfindlichen Platten liegen die Maxima der Empfindlichkeit für die erwähnten drei Platten annähernd an derselben Stelle. Endlich wird eine Vergleichung der Helligkeit der in England noch verwendeten Walratkerze mit der Amylacetatlampe, bezogen auf Bromsilbergelatine, mitgeteilt. *V. Rothmund.*

---

98. **Das Schwärzungsgesetz für Bromsilbergelatine** von W. E. Englisch (Habilitationsschrift. Halle 1901). Der Verf. hat sich der dankenswerten Aufgabe unterzogen, die Frage nach der Abhängigkeit der Schwärzung von der Dauer und Intensität der Belichtung zusammenfassend darzustellen und durch eigene Versuche zur Klärung derselben beizutragen. Nach einer Besprechung der zahlreichen Versuche, die fragliche Abhängigkeit mathematisch zu formulieren und das hier bekanntlich nicht gültige Bunsen-Roscoesche Gesetz durch eine andere Formel zu ersetzen, werden die eigenen, zum Teil schon an andern Stellen veröffentlichten Versuche mitgeteilt, welche mit intermittierender Belichtung ausgeführt wurden. Es konnte dabei die von Abney zuerst gemachte, von andern Forschern aber bestrittene Beobachtung bestätigt werden, dass intermittierende Belichtung einen schwächern Einfluss hat als kontinuierliche; der Unterschied ist um so grösser, je geringer die Lichtintensität ist. Die Erscheinung erklärt sich durch das Abklingen der von jedem Lichtstoss hervorgebrachten Induktion, was durch verschiedene Versuche erläutert wird. Zur Erklärung der Induktion selbst entwickelt der Verf. eine wenig befriedigende molekularhypothetische Vorstellung von einer „Dehnung der Moleküle“ durch die Lichtwellen. Fernere Versuche beschäftigen sich mit den Solarisationserscheinungen. Auch hier wird das Verhalten bei intermittierender Belichtung untersucht und eine schwächere Wirkung als bei kontinuierlicher gefunden. Diese und die andern hier gemachten Beobachtungen erklären sich durch ein Übereinanderlagern der „normalen“ und der solarisierenden Veränderung. In theoretischer Hinsicht schliesst sich der Verf. im wesentlichen der von Luther vertretenen Anschauung an, dass die Ursache der Solarisation in einer Gerbung der Gelatine zu suchen ist. *V. Rothmund.*

---

99. **Über die Ozonisierung des Sauerstoffs durch stille elektrische Entladungen** von E. Warburg (Drud. Ann. **13**, 464—477. 1904). Es wurden die Bedingungen der Ozonbildung aus 93%igem Sauerstoff durch Spitzenentladung

untersucht. Da ozonisierende Wirkung eines Kraftfeldes ohne Leitungsstrom, wenn vorhanden, zu vernachlässigen ist, so handelt es sich um die Beantwortung der Frage, wie gross das Verhältnis der hindurchgehenden Elektrizitätmenge zu der entstandenen Ozonmenge ist. Dasselbe ergab sich für negatives Spitzenpotential bei gleicher Stromstärke als unabhängig vom Wert des Potentials und der Beschaffenheit der Anode. Die frühere Angabe des Verf. und anderer Beobachter, dass die Ozonisierung bei negativem Spitzenpotential grösser ist als bei positivem, bedarf insofern einer Einschränkung, als sie nur für kleine Stromstärken gilt, während bei höhern Stromstärken das Umgekehrte eintritt.

Für die Bildung von 1 g-Äquivalent Ozon werden in den Versuchen mit der besten Ausbeute gebraucht bei negativer Spitze 500 Coulomb, bei positiver 381, bei dem Siemensschen Generator nach den Versuchen von Gray (vgl. das folgende Referat) 92·8 Coulomb. Die pro Coulomb entstandene Ozonmenge ist also 193—1000-mal grösser, als sich aus der Annahme eines elektrolytischen Vorgangs nach dem Faradayschen Gesetz berechnet. Die Erscheinung hängt mit dem Auftreten eines positiven Büschels zusammen. Wahrscheinlich ist den Kathoden- oder kurzwelligen, ultravioletten Strahlen, die bei der Entladung entstehen, die ozonisierende Wirkung zuzuschreiben. *V. Rothmund.*

---

100. Über die Ozonisierung des Sauerstoffs bei der stillen elektrischen Entladnng von Arthur W. Gray (Drud. Ann. **13**, 477—491. 1904). Auf Veranlassung von E. Warburg und zur Ergänzung von dessen Untersuchung über Ozonbildung bei der Spitzenentladung (vgl. das vorausgehende Referat) hat der Verf. die Ozonbildung im Siemensschen Generator, also an glatten dielektrischen Oberflächen untersucht. Vorausgeschickt wird eine Theorie des Generators. Nach Shenstone und Priest wird das Gas nur bei der Entladung leuchtend; Verf. bestätigte dies für langsame Ladung und plötzliche Entladung. Wenn aber die Ladung plötzlich erfolgt, so tritt auch bei ihr ein Leuchten ein. Die pro Coulomb gebildete Ozonmenge war nahezu unabhängig vom Potential und wahrscheinlich auch von der Elektrizitätsmenge. Sie ist viel grösser als einem elektrolytischen Vorgang entsprechen würde, und auch grösser als bei der Spitzenentladung (vgl. die im vorausgehenden Referat angegebenen Zahlen). *V. Rothmund.*

---

101. Untersuchungen über kritische Dichte von Gustav Teichner (Drud. Ann. **13**, 595—611. 1904). Durch Anwendung kleiner gläserner Schwimmkörper von verschiedenem spezifischen Gewicht zeigt der Verf., dass innerhalb einer über die kritische Temperatur erhitzten Flüssigkeit erhebliche Dichtenunterschiede bestehen können. Ferner beobachtet er verschiedene, im wesentlichen längst bekannte Tatsachen, wie, dass der Meniskus an verschiedener Stelle und bei verschiedener Temperatur verschwindet, je nachdem gerührt wird oder nicht. Statt daraus zu schliessen, dass ausreichendes Umrühren zur Erhaltung einwandfreier Resultate erforderlich ist, glaubt der Verf., dass die Versuche ein Aufgeben der Andrewsschen Anschauung des kritischen Zustands erforderlich machen, und versucht sie durch die Spekulationen von Traube (**50**, 241) zu erklären; der Berichterstatter möchte hierbei auf seine, bei der Besprechung dieser Arbeit gemachten Bemerkungen verweisen. *V. Rothmund.*

---

102. Untersuchungen über kritische Verdampfungswärme von Gustav Teichner (Drud. Ann. **13**, 611—619. 1894). Es wurde die „Gesamtwärme“ für Äther bis über die kritische Temperatur bestimmt, d. h. die Wärmemenge, welche die Substanz beim Abkühlen von der Versuchstemperatur auf die Temperatur des Kalorimeters abgibt. Im kritischen Punkt zeigt sie ein scharfes Minimum. Allgemeine Schlüsse zu ziehen, namentlich über das vom Verf. bezweifelte Verschwinden der Verdampfungswärme im kritischen Punkt, ist nicht möglich, da die gemessene Grösse sich aus der Verdampfungswärme und den spezifischen Wärmen von Flüssigkeit und Dampf zusammensetzt, die einzeln nicht bestimmbar sind.

V. Rothmund.

---

103. Bemerkungen über die kritische Temperatur des Wassers und des Quecksilbers von J. Traube und G. Teichner (Drud. Ann. **13**, 620—621. 1894). Es wurde in einem Quarzgefäss die kritische Temperatur des Wassers zu 374° bestimmt. Für Quecksilber gelang die Bestimmung nicht; es zeigte sich, dass dessen kritische Temperatur oberhalb 1000° liegt. *V. Rothmund.*

---

104. Über den Einfluss der Temperatur und des Drucks auf die Absorption und Diffusion des Wasserstoffs durch Palladium von G. N. St. Schmidt (Drud. Ann. **13**, 747—769. 1904). Oberhalb 140° nimmt die Absorption des Wasserstoffs durch Palladium mit dem Druck zu und mit der Temperatur ab. Unterhalb 140° treten Unregelmässigkeiten auf. Die in einer gewissen Zeit diffundierende Menge steigt annähernd quadratisch mit der Temperatur. Für die Abhängigkeit vom Druck liess sich keine genaue Beziehung auffinden; bei höhern Drucken ist sie annähernd linear. Eine Unsicherheit liegt auch in den Veränderungen, welche das Palladium bei längerm Erhitzen in der Richtung erfährt, dass es mit der Zeit durchlässiger wird. Winkelmann (**40**, 639) hatte beobachtet, dass bei abnehmendem Druck die diffundierten Mengen schneller als dem Druck proportional zunehmen. Die von ihm daraus abgeleitete Hypothese, dass nur der in Atome dissociierte Wasserstoff durch das Palladium diffundiert, scheint dem Verf. nicht nötig. *V. Rothmund.*

---

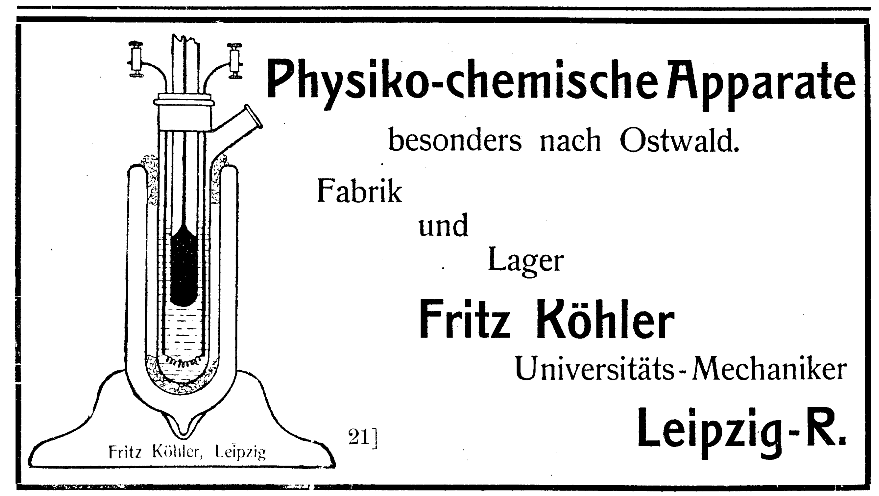
105. Die Wirkung eines associierten Lösungsmittels auf die Association eines andern associierten Lösungsmittels von Harry C. Jones (Boltzmann-Festschrift, S. 105. 1904). Da von dem Verf. und Lindsay (Amer. chem. Journ. **28**, 329) die Beobachtung gemacht worden ist, dass Salzlösungen in wässerigem Methylalkohol schlechter leiten als in reinem Methylalkohol, und anderseits nach Dutoit und Aston (Compt. rend. **125**, 240) die dissociierende Kraft eines Lösungsmittels mit seiner Association wächst, so war es von Interesse, die Association von Gemischen zu untersuchen. Nach dem Vorausgehenden hat man eine Verminderung der Association in der Lösung mit einem zweiten associierenden Stoff gegenüber derjenigen der reinen Stoffe zu erwarten. Aus Gefrierpunktsmessungen konnten die Verff. diesen Schluss bestätigen. Wasser, Essigsäure und Ameisensäure zeigen in allen Kombinationen die erwartete Verminderung der Association. *V. Rothmund.*

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

Bd. LII. **Anzeigen-Beilage** 6. Heft.

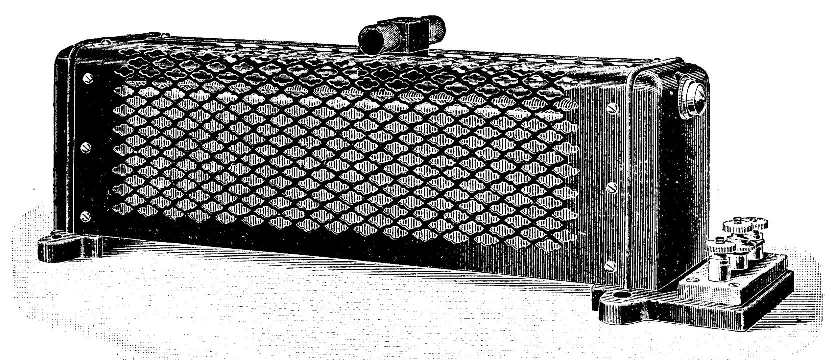
zur Zeitschrift für physikalische Chemie.

(Alleinige Inseratenannahme durch Max Gelsdorf, Annoncen-Bureau, Leipzig-Gohlis.)



Doppelgleitwiderstände mit Einrichtung

zur Reihen- und Parallelschaltung der Widerstandsplatten eigener Konstruktion, grosses Modell für 500 Watt Belastung mit Widerständen von 300 bis 2 Ohm.



Spiegelgalvanometer neuer eigener Konstruktion

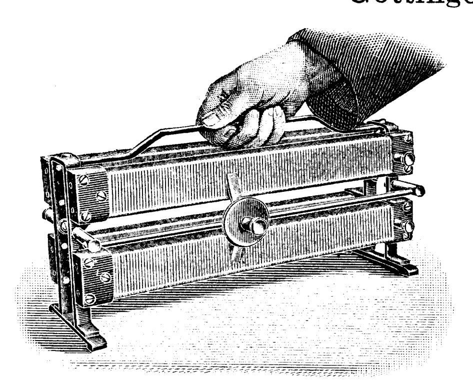
mit höchster Empfindlichkeit frei von magnetischen Störungen.

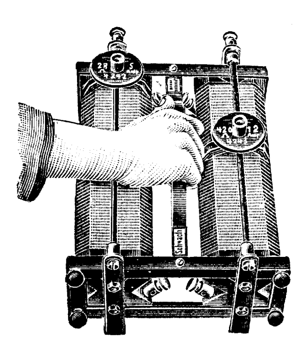
Condensatoren für technische und Messzwecke in Glimmer und Papier. Funkeninduktoren und Nebenapparate. Preise auf Anfrage.

16] **Hans Boas, Berlin O.,** Krautstrasse 52.

Elektrizitäts-Gesellschaft Gebr. Ruhstrat,

Göttingen 6





Laboratorium-Widerstände und Messapparate

für alle Zwecke.

Tausende im Gebrauch.

Wheatstonsche Zylinderbrücken, Experimentier-Schalttafeln, Galvanoskope, Maximal-Ausschalter.

Man verlange Preisliste und Spezialofferten.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

Bemerkung.

Die Herren Mitarbeiter erhalten 50 Abzüge ihrer Abhandlungen umsonst, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. — Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besondern Blättern. Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengefasst werden.

Im Interesse eines pünktlichen Erscheinens der Hefte können die eingesandten Arbeiten nicht streng in der Reihenfolge ihres Eintreffens veröffentlicht werden; Abhandlungen, deren Umfang drei Bogen überschreitet, sowie solche, denen Abbildungen beigefügt sind, müssen vielmehr nach Massgabe der grössern Herstellungsfrist des Satzes später erscheinen.

Bücher, deren Besprechung gewünscht wird, sind portofrei an die Herausgeber zu senden.

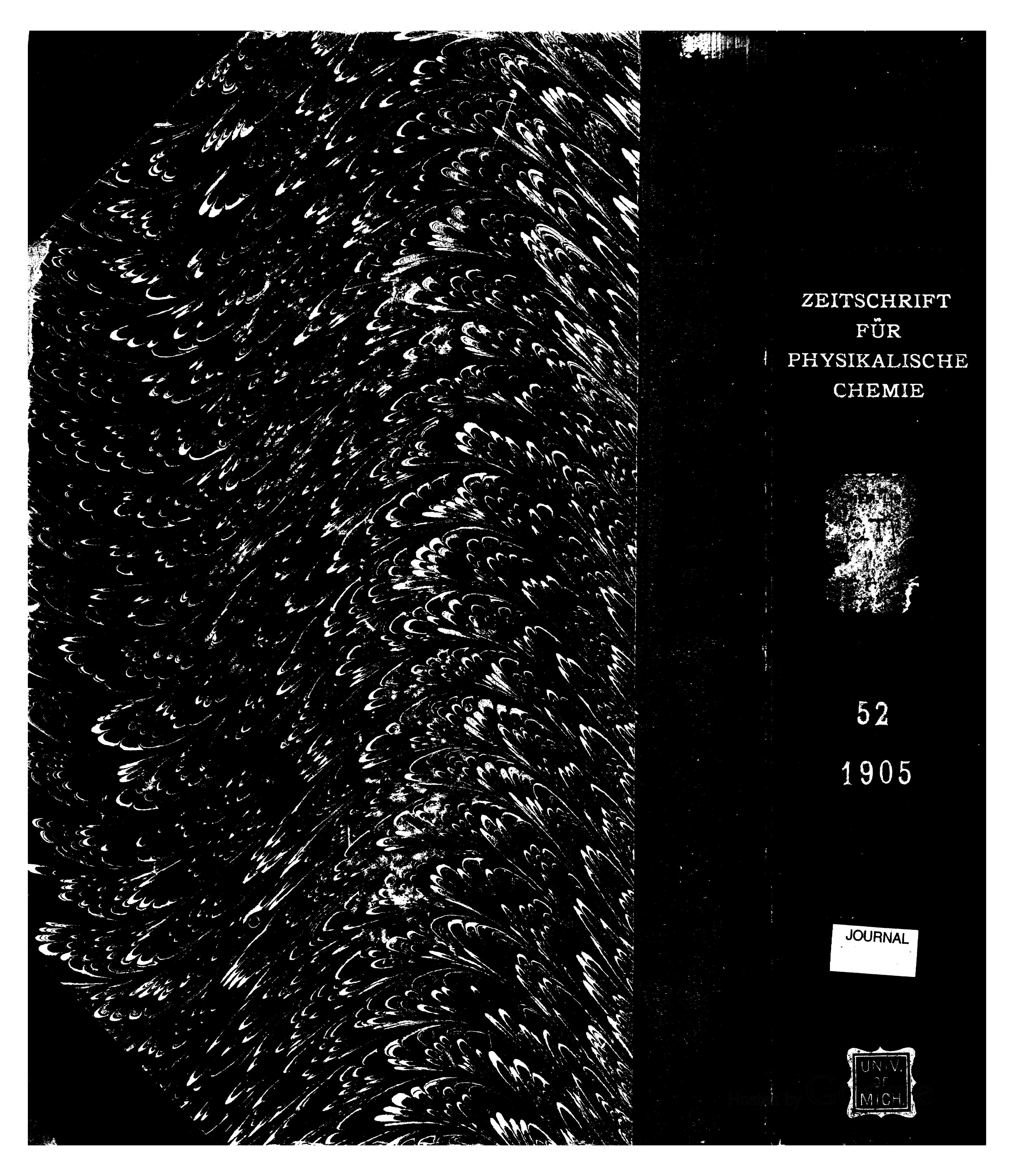
Die geschäftliche Redaktion führt **W. Ostwald.***

Die Herausgeber: **Wilh. Ostwald** und **J. H. van 't Hoff.**

Der Verleger: **Wilhelm Engelmann.**

* *Sendungen an den Herausgeber W. Ostwald sind nach Leipzig, Linnéstrasse, physikalisch-chemisches Institut, zu richten.*




ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE
CHEMIE
52
1905
JOURNAL
UNIV.
OF
MICH.